

Luyza Bortolotto Teixeira

**DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS A
PARTIR DE RESÍDUOS**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro
Novaes de Oliveira.

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Teixeira, Luyza Bortolotto

Desenvolvimento de espumas vítreas obtidas a partir de
resíduos / Luyza Bortolotto Teixeira ; orientador, Antonio
Pedro Novaes de Oliveira - Florianópolis, SC, 2016.
91 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Espumas
vítreas. 3. Cascas de arroz. 4. Conchas de ostras. 5.
Resíduos. I. Novaes de Oliveira, Antonio Pedro . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Luyza Bortolotto Teixeira

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS VÍTREAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 31 de março de 2016.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.Ing.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.Ing.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Oscar Rubem Klegues Montedo, Dr.Eng.
Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Fabiano Raupp-Pereira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Prof. Agenor De Noni Jr, Dr.Eng.
Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Dedicado a todos os meus queridos
familiares que sempre me apoiaram em
minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus pela força, fé e paciência diária.

Ao professor Antonio Pedro Novaes de Oliveira pelo incentivo e orientação deste trabalho. A Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao PGMAT - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Aos professores do PGMAT, em especial ao Fabiano Raupp-Pereira e João B.R. Neto pelos conhecimentos transmitidos. Ao secretário do PGMAT, Sr. Rogério Antônio Campos, pelo auxílio prestado em todos os momentos.

Ao professor Oscar R.K. Montedo (UNESC) pelo auxílio na obtenção de micrografias.

A FAPESC/CNPQ – PRONEX T.O. Nº 17431/2011-9 e PQ 10/2009, Processo: 302214/2009-7 pelos recursos financeiros para a realização deste trabalho. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de estudos concedida.

A todos os meus colegas e amigos do VITROCER - Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos: Alexandre H.B. Teixeira, Ana Cláudia Zanette de Araújo, André L. Paiva, Caroline Martendal, Cristiane K. Maykot, Francielly R. Cesconeto, Hugo F. da Rosa, Hugo H. Venturelli, Ida E.F. Pozzobom, Kamila A. de Oliveira, Lara B. Rebouças, Marcelo T. Souza, Naiane Stochero pela colaboração nos experimentos laboratoriais e discussões de resultados. Agradeço especialmente a aluna de graduação e iniciação científica Viviane K. Fernandes que me auxiliou na realização dos experimentos e as doutorandas Bianca G.O. Maia e Sabrina Arcaro e as Dras. Graziela G. de Moraes e Elisângela G. de Moraes pelas discussões frequentes a respeito dos resultados deste trabalho.

Aos colegas dos laboratórios da UFSC: CERMAT - Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos, LabMAT - Laboratório de Materiais, Laboratório de Propriedades Mecânicas e POLICOM - Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos que possibilitaram a realização de algumas análises. E a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram neste trabalho.

E por último, mas não menos importante, meus agradecimentos às pessoas mais importantes de minha vida. A todos os meus queridos familiares pelo amor em todos os momentos, e em especial aos meus pais e minha avó Leondina que são os responsáveis pela pessoa que me tornei, e ao meu irmão Alexandre pelo companheirismo diário. Às minhas *sisters* Amanda de Souza, Cristieli Nieiro, Diandra. M.B. Satiro, Jéssica Pian, Kettulin Z. Rezin e Patricia de Oliveira pela amizade eterna. Agradeço também às professoras Karina Donadel (UNIBAVE) e Rosaura Piccoli (UNIBAVE e Senai) pelo apoio e orientação neste período de transição.

“Concedei-nos Senhor a serenidade necessária
para aceitar as coisas que não podemos modificar;
Coragem para modificar aquelas que podemos e
Sabedoria para distinguirmos umas das outras”

(São Francisco de Assis)

RESUMO

Os sólidos celulares (porosidade média acima de 70 %) são materiais compostos por uma fase sólida e uma fase fluidica. Devido à baixa condutividade térmica do ar (0,027 W/m.K), tais materiais são excelentes isolantes térmicos. Além dos materiais cristalinos normalmente utilizados para a obtenção dos sólidos celulares, existe a possibilidade de obtenção a partir de materiais vítreos ou parcialmente cristalinos, como os vidros e as vitrocerâmicas, e neste grupo encontram-se as espumas vítreas. Espumas vítreas foram obtidas a partir do reaproveitamento de vidros de garrafa, de diferentes colorações, e com a adição de casca de arroz (3 – 25% em massa) e conchas de ostras (1 – 15% em massa) como agentes formadores de poros. As matérias-primas foram moídas a seco, em duas etapas, e os pós obtidos (passantes em peneira de 45 μ m) foram homogeneizados a úmido e então compactados (20 MPa). Os compactos obtidos foram queimados (700 – 950 °C por 30 a 120 min) e, subsequentemente, caracterizados do ponto de vista de suas propriedades químicas, físicas, estruturais e morfológicas. A decomposição dos agentes porogênicos em intervalos de temperatura específicos promoveu o aprisionamento dos gases gerados, resultando na expansão das espumas. As análises térmicas indicaram que as formulações contendo 15% de casca de arroz e as formulações contendo 9% de conchas de ostras apresentaram a melhor relação entre as quantidades de matérias-primas e o processamento utilizados e a expansão máxima resultante. As espumas vítreas obtidas, em sua maioria, apresentaram propriedades com valores dentro dos limites usuais das espumas vítreas comerciais, indicando a possibilidade de obtenção de materiais com porosidade controlada a partir de matérias-primas alternativas, com aplicações onde o isolamento térmico e acústico e a não inflamabilidade são os principais requisitos técnicos. As espumas vítreas obtidas com casca de arroz apresentaram porosidade entre 20 e 85% com condutividade térmica entre 0,068 e 0,154 W/m.K e resistência à compressão entre 1,1 e 1,8 MPa. As espumas vítreas contendo conchas de ostras como agente porogênico apresentaram porosidade entre 81 e 91% com condutividade térmica entre 0,057 e 0,077 W/m.K e resistência mecânica entre 0,7 e 2,3 MPa. O aumento da porosidade promoveu a diminuição tanto na resistência mecânica quanto na condutividade térmica.

Palavras-chave: Espumas vítreas. Casca de arroz. Conchas de ostras. Isolantes térmicos. Resíduos

ABSTRACT

Cellular solid (average porosity above 70%) are materials composed of a solid phase and a fluidic phase. Due to the low thermal conductivity of air (0.027 W/m.K), such materials are excellent thermal insulators. Besides the crystalline materials normally used for obtaining the cellular solids, there is the possibility of obtaining from vitreous or partly crystalline materials, such as glasses and glass ceramics, and in this group are the glass foams. Glass foams were obtained from glass bottle recycling with different colors, and adding rice husk (3 – 25 wt%) and oyster shells (1 – 15 wt%) as pore forming agents. Raw materials were dry milled in two stages, and powders (under a 45 μm sieve) were wet homogenized and then compacted (20 MPa). The obtained compacts were fired (700 – 950 °C for 30 to 120 min) and subsequently characterized according to their chemical, physical, structural and morphological properties. Decomposition of pore forming agents in specific temperature ranges promoted the capture of the generated gases resulting in expansion of the foam. Thermal analyzes indicated that formulations containing 15 wt% rice husks and formulations containing 9 wt% oyster shells had the best relationship between the quantities of raw materials and processing used and maximum resulting expansion. In general, the glass foams obtained presented values within the usual limits of commercial glass foams, indicating the possibility of obtaining materials with controlled porosity from alternative raw materials, with applications where thermal and acoustical insulation and non-flammability are the main technical requirements. Glass foams obtained with rice husk showed porosity between 20 and 85% with a thermal conductivity between 0.068 and 0.154 W/m.K and compressive strength between 1.1 and 1.8 MPa. Glass foams containing oyster shells as porogenic agent showed porosity between 81 and 91% with thermal conductivity between 0.057 and 0.077 W/m.K and compressive strength between 0.7 and 2.3 MPa. Increasing porosity promotes a decrease in the value both in compressive strength and in thermal conductivity.

Key-words: Glass foams. Rice husks. Oyster shells. Thermal insulators. Waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de estruturas porosas: a) favos de mel, b) espuma com porosidade aberta, c) espumas com porosidade fechada, d) espuma vítrea obtida com 5% de SiC (d_{50} SiC: 106-75 μm) e e) espuma vítrea obtida com 5% de SiC (d_{50} SiC: 53-75 μm).	28
Figura 2 – Análise térmica diferencial do carbono (elevada pureza).	31
Figura 3 – Análise térmica diferencial e gravimétrica de carbonato de cálcio (elevada pureza).	32
Figura 4 – Diagrama tensão-deformação mostrando os estágios da resistência mecânica à compressão em espumas cerâmicas.	37
Figura 5 – Comparativo de resultados.	40
Figura 6 – Curva de viscosidade de vidro sódico-cálcico em função da temperatura.	43
Figura 7 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.	47
Figura 8 – Fotografia mostrando garrafas nas colorações: a) verde, b) marrom e c) clara utilizadas como matéria-prima.	48
Figura 9 – Fotografias mostrando pós de vidro de garrafas em diferentes colorações: a) verde (VGV), b) marrom (VGM), c) clara (VGC) e d) mistura das três cores (VG).	49
Figura 10 – Fotografias mostrando casca de arroz (CA): a) in natura e b) após moagem de 40 min.	49
Figura 11 – Fotografias mostrando conchas de ostra: a) in natura e b) após moagem de 120 min.	50
Figura 12 – Curvas de retração em função da temperatura obtidas por dilatometria ótica dos vidros de garrafas claras (VGC), verdes (VGV) e marrons (VGM) e a mistura dos três tipos (VG).	57
Figura 13 – Análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) da casca de arroz (CA) utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min.	58
Figura 14 – Análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) da casca de arroz (CA) utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min.	60
Figura 15 – Análises térmicas diferencial (DSC) e gravimétrica (TG) das conchas de ostras (CO).	60
Figura 16 – Distribuição granulométrica das amostras de VG, CA e CO.	61
Figura 17 – Curvas de retração linear em função da temperatura obtidas por dilatometria ótica das formulações contendo diferentes teores de CA (3 a 25%) e VG (97 a 75%).	63

Figura 18 – Retração diametral versus temperatura de queima das formulações contendo diferentes teores de CA (3 a 25%) e VG (97 a 75%) queimadas a diferentes temperaturas (de 700 a 950 °C) com patamar de 60 min.....	63
Figura 19 – Curvas de retração térmica linear obtidas por dilatometria ótica das formulações contendo diferentes teores de CO (1 a 15%) e VG (99 a 85%).....	64
Figura 20 – Histograma das distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas com 15% de CA obtidas entre 800 e 950 °C.	68
Figura 21 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas com 15% de CA queimadas a 900 °C por: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min e d) 120 min.	69
Figura 22 – Histograma das distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas com 9% de CO obtidas entre 800 e 950 °C.	70
Figura 23 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas com 9% de CO queimadas a 900 °C por: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min e d) 120 min.	71
Figura 24 – Difratograma das espumas vítreas queimadas a 900 °C por 90 min de patamar: a) espuma vítrea com 15% de CA e b) espuma vítrea com 9% de CO, onde ● corresponde a fase silicato sódico-cálcio e ♦ corresponde a fase cristobalita.	72
Figura 25 – Efeito da porosidade sobre a condutividade térmica das amostras contendo 85% de VG e 15% de CA: a) espumas vítreas queimadas entre 700 e 950 °C por diferentes patamares e b) espumas vítreas queimadas entre 800 e 950 °C por diferentes patamares.	74
Figura 26 – Efeito da porosidade na condutividade térmica das amostras contendo 91% de VG e 9% de CO.	75
Figura 27 – Efeito da porosidade na resistência mecânica das amostras contendo 85% de VG e 15% de CA.	76
Figura 28 – Fotografia da espuma de vidro com 15% de CA queimada a 800 °C por 60 min, com detalhe da microestrutura.	77
Figura 29 – Fotografia da espuma de vidro com 15% de CA queimada a 900 °C por 30 min, com detalhe da microestrutura.	77
Figura 30 – Efeito da porosidade na resistência mecânica das amostras contendo 91% de VG e 9% de CO.	78
Figura 31 – Fotografia da espuma de vidro com 9% de CO queimada a 900 °C por 30 min, com detalhe da microestrutura.	79
Figura 32 – Fotografia da espuma de vidro com 9% de CO queimada a 900 °C por 60 min, com detalhe da microestrutura.	79
Figura 33 – Comparativo de resultados	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos sólidos celulares obtidos por diferentes metodologias de processamento.	30
Tabela 2 – Propriedades das espumas vítreas comerciais.	38
Tabela 3 – Descrição das formulações de espumas vítreas caracterizadas	51
Tabela 4 – Análise química dos vidros de garrafas claras (VGC), verdes (VGV) e marrons (VGM) e das conchas de ostras (CO) usadas como matérias-primas.	55
Tabela 5 – Análise química aproximada da casca de arroz (CA) e comparativamente resultados encontrados na literatura.....	56
Tabela 6 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre a porosidade das espumas contendo 85% de VG e 15% de CA.	65
Tabela 7 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre a porosidade das espumas contendo 91% de VG e 9% de CO.	66
Tabela 8 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre o diâmetro médio dos poros de espumas contendo 85% de VG e 15% de CA.....	67
Tabela 9 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre o diâmetro médio de poros das espumas contendo 91% de VG e 9% de CO.	69

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATD: Análise Térmica Diferencial
ATG: Análise Termogravimétrica
C: Capacidade Calorífica (J/K)
CA: Casca de Arroz
CO: Conchas de Ostras
Cp: Calor Específico (J/kg.K)
dT/dx: Gradiente de Temperatura (K/m)
E: Módulo de Elasticidade (MPa)
h: Coeficiente de Transferência de Calor por Convecção (W/m².K)
k: Condutividade Térmica (W/m.K)
k_{SB}: Constante de Stefan-Boltzmann (5,67x10⁻⁸ W/m².K⁴)
NBR: Norma Brasileira
L_o: Comprimento Inicial (m)
m_c: Massa da Amostra Calcinada (g)
m_i: Massa da Amostra Antes da Secagem (g)
m_s: Massa da Amostra Após a Secagem (g)
q_c: Fluxo Térmico Obtido em Convecção (W/m²)
q_k: Taxa de Transferência de Calor na Direção x (W/m²)
q_r: Poder Emissivo (W/m²)
RCT: Resistência ao Choque Térmico (W/m)
RM: Resistência Mecânica (MPa)
SI: Sistema Internacional de Unidades
SV: Teor de Sólidos Voláteis (%)
TC: Teor de Cinzas (%)
TCF: Teor de Carbono Fixo (%)
T_g: Temperatura de Transição Vítrea (°C)
T_s: Temperatura da Superfície (K)
T_∞: Temperatura do Fluido (K)
U: Umidade (%)
VG: Vidros de Garrafa
VGC: Vidros de Garrafas Claras
VGM: Vidros de Garrafas Marrons
VGV: Vidros de Garrafas Verdes
α: Coeficiente de Expansão Térmica Linear (°C⁻¹ ou K⁻¹)
ε: Porosidade (%)
μ: Viscosidade (Pa.s)
ρ_a: Densidade Aparente (g/cm³)
ρ_r: Densidade Real (g/cm³)

σ_f : Resistência Mecânica à Fratura (MPa)

ΔL : Variação do Comprimento (m)

ΔT : Variação da Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo geral	26
1.1.2 Objetivos específicos	26
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 SÓLIDOS CELULARES	27
2.1.1 Processamento	29
2.1.2 Propriedades	34
2.1.3 Aplicações	40
2.2 RESÍDUOS	41
2.2.1 Vidros de embalagens	42
2.2.2 Cascas de arroz	44
2.2.3 Conchas de ostras	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	48
3.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES E OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS	51
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	52
3.3.1 Análises química e química aproximada	52
3.3.2 Análises térmicas	53
3.3.3 Análises físicas e morfológicas	53
3.3.4 Determinação de propriedades – condutividade térmica e resistência mecânica	54
3.3.5 – Análise estrutural	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	55
4.1.1 Análises química e química aproximada	55
4.1.2 Análises térmicas	57
4.1.3 Análise granulométrica e densidade real dos pós	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS PRODUZIDAS	62
4.2.1 Análises térmicas	62
4.2.2. Porosidade	65
4.2.3 Análises morfológicas	67
4.2.4 Análise estrutural	72

4.2.5 Condutividade térmica	73
4.2.6 Resistência mecânica à compressão	76
5 CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	83
ANEXOS	91

1 INTRODUÇÃO

Os sólidos celulares são materiais com porosidade geralmente superior a 70%, resultado da inserção de uma fase gasosa (geralmente ar) na fase sólida (que pode ser cerâmica, metálica, polimérica ou compósita), com características dependentes deste sólido, bem como de parâmetros morfológicos como a distribuição e interconectividade dos poros. São classificados de acordo com a disposição dos poros (favos de mel com poros distribuídos em duas dimensões e espumas com poros dispostos nas três dimensões) e de acordo com a conectividade dos poros (porosidade aberta, porosidade fechada e porosidade mista) (GIBSON; ASHBY, 1997). A porosidade também pode ser classificada em relação ao seu tamanho: micro (menor que 2 nm), meso (2 – 50 nm) ou macroporosidade (acima de 50 nm) (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

As principais técnicas de processamento utilizadas na obtenção de cerâmicas celulares podem ser resumidas em três etapas: preparação da suspensão/pó cerâmico, conformação e queima, onde a estrutura porosa obtida condiciona a aplicação. As cerâmicas celulares podem ser obtidas tanto a partir de materiais cristalinos quanto de materiais vítreos ou parcialmente cristalinos. As espumas vítreas são exemplos de materiais com estrutura vítrea que podem ser obtidos a partir de matérias-primas alternativas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; ZHU; JIANG; TAN, 2002; LIU, 1997; COLOMBO, 2006).

A técnica de processamento mais utilizada para a obtenção de espumas vítreas é a da incorporação de agentes formadores de poros (agentes porogênicos) que podem ser naturais como resíduos vegetais ou sintéticos como polímeros, os quais são removidos durante a queima, originando a estrutura celular (aberta, fechada ou mista), com parâmetros morfológicos e porosidade dependente da granulometria e percentual do porogênico utilizado (STUDART *et al.*, 2006; ROMANO; PANDOLFELLI, 2006; SOUSA *et al.*, 2006; COLOMBO, 2006). A eliminação dos agentes porogênicos em temperaturas entre 800 e 900 °C é uma condição de processamento que favorece a retenção dos gases na estrutura vítrea, levando à expansão da espuma, com consequente geração de porosidade (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; CHINANN *et al.*, 2013). Por meio desta técnica de processamento, é possível a obtenção de porosidades entre 20 e 90%, sendo que os principais agentes porogênicos utilizados são compostos de carbono, como o carbetto de silício e carbonatos de cálcio e sódio (STUDART *et al.*, 2006; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A decomposição dos carbonatos, entre 600 e 900 °C, e a oxidação do monóxido de carbono, em temperaturas entre 650 e 1000 °C, promove a geração de gases que podem ficar retidos na matriz vítrea, promovendo a expansão do mesmo, gerando porosidade (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; CHI *et al.*, 2004).

As espumas vítreas são majoritariamente utilizadas como isolantes térmicos devido às suas características de baixa densidade, baixa condutividade térmica, resistência ao congelamento, não toxicidade, não inflamabilidade e inércia química. As principais propriedades das espumas vítreas comerciais são porosidade entre 85 e 95%, resistência à compressão entre 0,4 e 6 MPa e condutividade térmica entre 0,04 e 0,08 W/m.K, em aplicações como o isolamento térmico em telhados, paredes, pisos, tetos, lareiras e churrasqueiras, em temperaturas de trabalho inferiores a 500 °C (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A possibilidade de substituição de matérias-primas naturais por fontes alternativas resultou da diminuição de disponibilidade dos recursos naturais, consequência da falta ou pouca consciência ambiental das empresas e mineradoras (NAG; VIZAYAKUMAR, 2005). As espumas vítreas são exemplos de materiais que podem ser obtidos pela substituição parcial ou total das matérias-primas naturais por matérias-primas alternativas, como comprovado por diversas pesquisas por meio da utilização de vidros de embalagens, tubos de raios catódicos e lâmpadas como fonte de vidro e cascas de ovos, calcita, dolomita, grafite e resíduos de estação de tratamento de efluentes como agentes porogênicos (DIAS *et al.*, 2015; ZILLI *et al.*, 2015; MUGONI *et al.*, 2015; FERNANDES *et al.*, 2014).

Da quantidade total aproximada de 1.545.000 t de resíduos sólidos geradas anualmente em Santa Catarina, 3,4% (~ 52.000 t/ano ou ~ 4.380 t/mês) são de vidros (ABES, 2013). O processo de reciclagem (refusão) de vidros de garrafas consome cerca de 11% da energia total utilizada para a fabricação de vidro primário (a partir de matérias-primas naturais) (ALMEIDA *et al.*, 2014).

O índice de reciclagem de embalagens de vidro no Brasil é de 50% e o índice de reciclagem de vidros especiais (grupo no qual os tubos de raios catódicos e as lâmpadas estão inseridas) é de 6%, o que corresponde à uma disponibilidade estimada de 645.000 t e 11.016 t, respectivamente. Contudo, o valor apresentado pelo último grupo corresponde não somente a produção de lâmpadas e tubos catódicos, mas de outros materiais vítreos como lãs e fibras de vidro, não tendo-se a discriminação da produção por tipologia de produto.

Este fato traduz-se na não viabilidade destas fontes de matriz vítrea para a obtenção de espumas vítreas, considerando um elevado valor de produção (MME, 2012; ALMEIDA, 2014; ABIVIDRO, 2014).

As reservas disponíveis (medidas) de calcita e dolomita, no Brasil, são de aproximadamente 35.000.000 t e 6.500.000.000 t, respectivamente. A produção de grafita beneficiada é de 55000 t e, considerando que 10% desta quantidade é utilizada na indústria de fundição (geração média de resíduo de 20%), a disponibilidade estimada de resíduo de grafite é de 1.100 t (DNPM, 2010).

A produção de ovos de galinha é de 2.800.000.000 de dúzias e, sabendo-se a massa média dos ovos é de 50 g e que a casca corresponde à 10% deste total, a disponibilidade estimada de casca de ovo é de 168.000 t (IBGE, 2014)

Considerando-se uma indústria cerâmica de revestimento com uma produção mensal de 300000 m², a geração de resíduo da estação de tratamento de efluentes provenientes desta é de 360 t por ano (NANDI *et al.*, 2012).

Estes dados de disponibilidade estimada dos agentes porogênicos indicam a provável não possibilidade de produção de elevadas quantidades das espumas vítreas que utilizam resíduo de grafite e lodo de ETE na formulação, ou seja, as formulações correspondentes às pesquisas de DIAS *et al.* (2015) e ZILLI *et al.* (2015).

Outros dois agentes porogênicos alternativos são a casca de arroz e as conchas de ostras. Em 2015, a produção de ostras foi de 3.670 t e a produção de arroz foi de 1 milhão de toneladas, ambas em Santa Catarina. As conchas representam 70% da massa das ostras e as cascas correspondem a 20% da massa do grão de arroz, o que correspondem a disponibilidade estimada de 2.500 t de conchas de ostras e 200.000 t de cascas de arroz (EPAGRI, 2016; FAO, 2015; JUNKES *et al.*, 2006).

Diante deste contexto, e frente aos dados de potencialidade e economias provenientes da reutilização do vidro e da expressiva produção de arroz e ostras no estado catarinense, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de espumas vítreas a partir de vidros de embalagens (garrafas) descartadas como fonte de vidro e cascas de arroz e conchas de ostras como agentes porogênicos.

Com este propósito, as matérias-primas selecionadas foram preparadas e analisadas física e quimicamente e os materiais obtidos (espumas de vidro) caracterizados do ponto de vista de suas propriedades físicas e morfológicas.

Este trabalho de pesquisa foi estruturado e organizado apresentando inicialmente um capítulo introdutório seguido dos objetivos. Em capítulos exclusivos, serão apresentados os procedimentos experimentais adotados (materiais preparados e adquiridos para a produção das composições formuladas obtidas), bem como os resultados obtidos seguidos de suas discussões. Para finalizar o texto principal, é apresentado um capítulo contendo as conclusões do trabalho realizado. Posteriormente, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho e os títulos dos trabalhos publicados e/ou submetidos à publicação (Anexos) em periódicos ou em congressos da área de materiais.

1.1 OBJETIVOS

As seções a seguir reportam os objetivos propostos a serem alcançados neste trabalho de pesquisa.

1.1.1 Objetivo geral

Obter e caracterizar espumas vítreas a partir do reaproveitamento de vidros de garrafas descartadas e da adição de casca de arroz e conchas de ostras, como agentes porogênicos alternativos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os vidros e agentes porogênicos coletados, física e quimicamente, com o objetivo de se obter informações sobre sua composição química e comportamento térmico, para definição das melhores condições de processamento para a produção de espumas vítreas;
- Preparar pós dos vidros e dos agentes porogênicos (moagem primária e secundária) com tamanhos de partículas adequados para a preparação e obtenção de espumas vítreas;
- Preparar e estudar o comportamento de diferentes composições contendo as matérias-primas alternativas, objetivando definir a relação quantitativa mais adequada entre as matérias-primas selecionadas;
- Caracterizar as espumas vítreas obtidas (porosidade, estrutura, microestrutura, condutividade térmica e resistência mecânica) em condições otimizadas, comparando os resultados obtidos com os resultados normalmente encontrados em espumas vítreas comerciais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

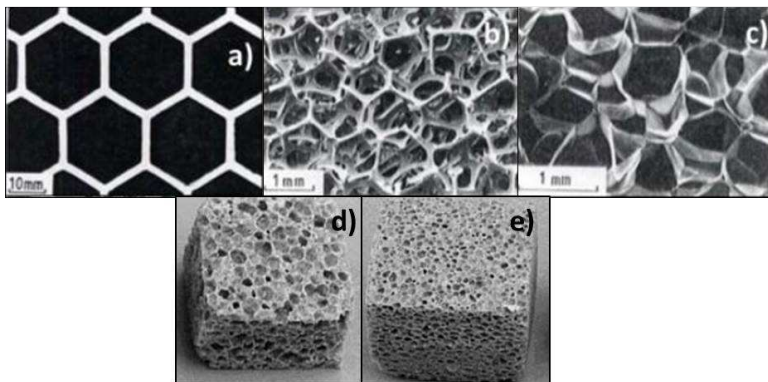
Nas próximas seções são reportados os conceitos básicos e as definições sobre os sólidos celulares (seção 2.1), bem como seu processamento (seção 2.1.1), propriedades (seção 2.1.2) e aplicações (seção 2.1.3). As espumas vítreas foram obtidas a partir de resíduos, sendo este o tema da seção 2.2.

2.1 SÓLIDOS CELULARES

Os materiais isolantes térmicos são caracterizados, principalmente, pela baixa condutividade térmica, sendo, em sua maioria, materiais cerâmicos. Uma maneira eficiente de promover o isolamento térmico entre dois sistemas ou corpos ocorre quando estes estão no vácuo, que é o melhor isolante térmico que se tem conhecimento. Contudo, devido às dificuldades de obter e manter o vácuo, a solução prática para promover o isolamento é através da inserção de ar nos sistemas, visto que o ar também possui baixa condutividade térmica, com valor de $0,026 \text{ W/m.K}$, a 27°C . Para isto, são utilizados materiais com elevada quantidade de poros, chamados de sólidos celulares, com porosidade usual acima de 70% (HOLMAN, 1983; GIBSON; ASHBY, 1997). Para que um material apresente porosidade superior a 50%, este deve possuir poros dentro e entre as partículas, pois somente com a presença de poros entre partículas não é possível atingir valores superiores a 52% de porosidade (RICE, 1996).

Os sólidos celulares são materiais compostos por uma fase sólida e uma gasosa (geralmente ar, proveniente da elevada quantidade de células presentes). Suas características possuem dependência direta com as propriedades intrínsecas do sólido que os formam (cerâmica, metal, polímero ou compósito), bem como a morfologia, distribuição e conectividade dos poros. Os sólidos celulares podem ser classificados de três maneiras distintas, sendo estas de acordo com a disposição, conectividade e tamanho dos poros, e tais estruturas porosas estão ilustradas na Figura 1. Na primeira classificação, há dois grupos: favos de mel (*honeycombs*), com poros dispostos em duas dimensões, e espumas (*foams*), com poros dispostos nas três dimensões. Na segunda classificação, há três grupos: porosidade aberta (há conexão entre os poros), fechada (não há conexão entre os poros) ou mista (GIBSON; ASHBY, 1997). Na terceira classificação, que diz respeito ao tamanho dos poros, estes podem ser micro (menor que 2 nm), meso (de 2 nm a 50 nm) ou macroporos (acima de 50 nm) (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

Figura 1 – Exemplo de estruturas porosas: a) favos de mel, b) espuma com porosidade aberta, c) espumas com porosidade fechada, d) espuma vítrea obtida com 5% de SiC (d_{50} SiC: 106-75 μm) e e) espuma vítrea obtida com 5% de SiC (d_{50} SiC: 53-75 μm).



Fonte Figuras 1 a-c: Gibson; Ashby (1997).

Fonte Figuras 1d-e: Scheffler; Colombo (2005).

Os materiais normalmente utilizados na obtenção de cerâmicas celulares são alumina, mulita, carbetto de silício, zircônia parcialmente estabilizada, hidroxiapatita e alguns sistemas compósitos, tais como carbetto de silício-alumina, alumina-zircônia, alumina-mulita, mulita-zircônia (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; ZHU; JIANG; TAN, 2002; LIU, 1997). É também possível obter cerâmicas celulares a partir de materiais vítreos ou parcialmente cristalinos, tais como vidros e vitrocerâmicas, com possibilidade de utilização de resíduos sólidos como fonte alternativa de vidro. Deste grupo, podem-se citar as espumas vítreas (Figuras 1d e 1e), que possui como principal aplicação o isolamento térmico (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As espumas vítreas foram as primeiras espumas artificiais a serem produzidas e comercializadas, sendo que as primeiras patentes do material datam de 1930. As primeiras indústrias que promoveram pesquisas para o desenvolvimento de espumas vítreas foram a *Saint Gobain* - França e *Pittsburg Plate Glass* - EUA e *Corning Glass Works* - EUA (que posteriormente se fundiram em *Pittsburg Corning Corporation*, primeira indústria a produzir espumas vítreas), sendo que as pesquisas se intensificaram durante a Segunda Guerra Mundial (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As primeiras formulações de espumas vítreas continham apenas vidros novos especialmente formulados para tais aplicações. Contudo, atualmente as formulações utilizam percentuais de até 98% de vidro reciclado (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

2.1.1 Processamento

Existem diversas técnicas de processamento utilizadas para a obtenção de cerâmicas celulares, as quais basicamente compreendem três etapas: preparação de uma suspensão de um pó cerâmico, conformação e tratamento térmico (queima) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As diversas técnicas de processamento promovem diferentes estruturas porosas e porosidades, sendo que estes fatores determinam suas propriedades e estas, por sua vez, condicionam a aplicação do sólido celular obtido (COLOMBO, 2006).

A técnica de processamento mais utilizada é a da réplica polimérica que consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica numa esponja, geralmente de poliuretano, com posterior secagem, remoção (pirólise) do polímero e sinterização do material cerâmico, onde obtém-se uma cerâmica celular com estrutura de poros correspondente a uma réplica da esponja polimérica precursora (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006). Os gases gerados na pirólise são tóxicos e esta etapa deve ser bem controlada de modo a evitar trincas e quebras na estrutura porosa, sendo estas as principais desvantagens do método (STUDART *et al.*, 2006).

A metodologia do *gelcasting* é uma técnica de espumação direta, onde a suspensão cerâmica com agente espumante é submetida à agitação intensa, promovendo incorporação de ar e resultando, consequentemente, em porosidade. Para estabilizar a estrutura porosa são adicionados monômeros orgânicos que polimerizam *in situ*, consolidando o material (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006; SEPULVEDA; BINNER, 1999). Os gases originados na eliminação dos aditivos utilizados também são tóxicos, o que constitui sua principal desvantagem (ORTEGA; SEPULVEDA; PANDOLFELLI, 2001).

A terceira metodologia de processamento, denominada de incorporação de agente porogênico ou de sacrifício, é a mais utilizada na produção de espumas cerâmicas e consiste na incorporação destes agentes na matriz cerâmica, os quais são removidos por pirólise, evaporação, sublimação ou processos químicos (STUDART *et al.*, 2006; ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

Os agentes porogênicos podem ser sintéticos (como os polímeros) ou naturais (como os resíduos vegetais e minerais), com tamanho, forma e quantidade de poros dependentes da granulometria e percentual do agente porogênico (SOUSA *et al.*, 2006; COLOMBO, 2006). Em sua maioria, a incorporação do agente porogênico é feita pela mistura de pós (a seco ou a úmido) com posterior conformação ou incorporação em um pré-cerâmico ou suspensão cerâmica (STUDART *et al.*, 2006). As principais vantagens do método de incorporação de agente porogênico são a facilidade de adequação da morfologia e tamanho dos poros e porosidade, sendo que a maior desvantagem é o elevado tempo geralmente necessário para a eliminação dos agentes porogênicos (STUDART *et al.*, 2006).

A Tabela 1 apresenta as características usualmente apresentadas pelos sólidos celulares obtidos pelas três metodologias descritas.

Tabela 1 – Características dos sólidos celulares obtidos por diferentes metodologias de processamento.

Técnica	Porosidade (%)	Conectividade dos poros	Diâmetro dos poros
Réplica polimérica	40 – 95	Aberta	300 μm – 3 mm
<i>Gelcasting</i>	40 – 97	Aberta	100 μm – 2 mm
Incorporação de agentes porogênicos	20 – 90	Aberta, fechada ou mista	1 μm – 700 μm

Fonte: Studart *et al.* (2006), Romano e Pandolfelli (2006).

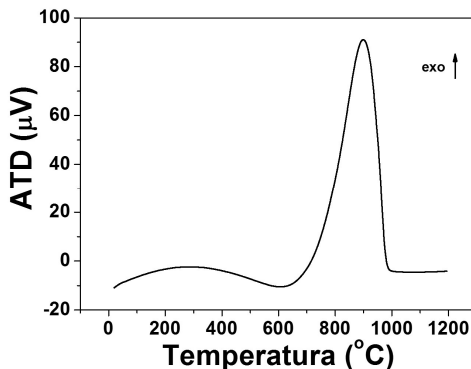
As espumas vítreas são obtidas, predominantemente, por meio da técnica de incorporação de agentes porogênicos, onde a formação da porosidade ocorre, geralmente, na faixa de temperatura compreendida entre 800 e 900 °C. As decomposições e eliminações provenientes dos agentes porogênicos, bem como contaminações com matéria orgânica, metais ou o próprio refratário do forno, podem provocar o desprendimento de gases, que quando incorporados na estrutura vítrea resultam na expansão da espuma. As primeiras espumas vítreas produzidas eram obtidas tanto por esta técnica quanto pela introdução direta de gases no vidro fundido. Contudo, este processamento que mostrou-se mais oneroso e de difícil controle, sendo totalmente substituído pela técnica de incorporação de agentes porogênicos (CHINANN *et al.*, 2013; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Os principais agentes formadores de poros utilizados são, em sua maioria, compostos de carbono, como o carbetto de silício (SiC), negro de fumo (C), antracito, carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de sódio (Na_2CO_3) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Os agentes porogênicos a base de carbono sofrem oxidação do monóxido em dióxido de carbono, em temperaturas entre 650 e 1000 °C, gerando gases que podem promover a expansão e tal evento é caracterizado por um pico exotérmico na análise térmica diferencial (CHI *et al.*, 2004).

A Figura 2 apresenta o comportamento térmico de um grafite de elevada pureza, caracterizado conforme descrição do item 3.3.2. A análise do DSC do carbono, apresentado na Figura 2, apresenta apenas um pico exotérmico na faixa de temperatura entre 650 e 1000 °C, correspondente à oxidação do monóxido em dióxido de carbono. Tal comportamento é o responsável pela expansão dos sólidos celulares obtidos com um agente porogênico a base de carbono, conforme verificado na literatura (CHI *et al.*, 2004).

Figura 2 – Análise térmica diferencial do carbono (elevada pureza).

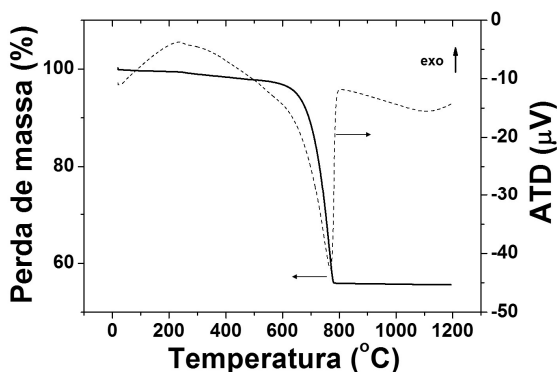


Fonte: a autora.

Os carbonatos decompõem-se em óxido de cálcio ou de sódio, que são incorporados na estrutura vítrea, com formação de dióxido de carbono gasoso, que permanece aprisionado na massa de vidro, promovendo a sua expansão e originando assim a espuma (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A Figura 3 apresenta o comportamento térmico de um carbonato de cálcio de elevada pureza, caracterizado conforme descrição do item 3.3.2. A perda de massa (~ 60%) do CaCO_3 observada na Figura 3 está relacionada com a decomposição do carbonato de cálcio na faixa de temperatura entre 650 e 800 °C. Durante este intervalo, ocorre um pico endotérmico correspondente a esta perda de massa e este comportamento está em bom acordo com a literatura (YOON *et al.*, 2003).

Figura 3 – Análise térmica diferencial e gravimétrica de carbonato de cálcio (elevada pureza).



Fonte: a autora.

A pressão originada na decomposição dos agentes porogênicos não deve ser muito elevada de modo a superar a tensão superficial e provocar o desprendimento completo dos gases, nem muito baixa de modo a não provocar a formação de bolhas. Inicialmente, as bolhas formadas são esféricas, mas dependendo da estabilidade da matriz, podem resultar em outras geometrias. Existe uma tendência de coalescimento das bolhas, uma vez que estas se atraem pela força de van der Waals, sendo que as menores se unem formando uma bolha maior, com menor espessura de parede. Caso a viscosidade da matriz durante este processo esteja menor do que a adequada, é provável a eliminação destas bolhas maiores, de modo que a porosidade final fique menor. Para melhor estabilizar este processo de formação da espuma, aditivos como surfactantes (para controlar a tensão superficial) podem ser adicionados (COLOMBO, 2006; SOUSA *et al.*, 2006).

Os parâmetros de processamento que exercem grande influência sobre as condições termodinâmicas de formação de espumas vítreas são:

- Tamanho inicial das partículas dos pós de vidro e do agente porogênico: A granulometria do pó de vidro a ser utilizada, de modo a facilitar a formação da espuma, é inferior a 4 μm (4000 μm). A similaridade de granulometrias entre os pós utilizados e a mistura a úmido dos pós facilita a homogeneização, resultando em distribuição de tamanhos de poros mais homogêneas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Taxa de aquecimento: A utilização de taxas de aquecimento entre 5 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ é comum nos processos produtivos, pois são adequadas à não formação de defeitos nos compactos de baixa condutividade térmica (resultado da pequena granulometria das partículas dos pós utilizados). Taxas acima de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ promovem a eliminação brusca do agente porogênico, resultando em trincas e quebra das peças durante o tratamento térmico. Taxas inferiores a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ promovem a eliminação do agente porogênico em temperaturas onde a expansão não é facilitada (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Temperatura de formação da espuma: O intervalo de viscosidade mais adequado para que esta etapa ocorra está compreendido entre 10^5 e 10^3 Pa.s, o que corresponde a temperaturas entre 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ para vidros sódico-cálcicos. Caso a queima ocorra em temperaturas muito elevadas, a baixa viscosidade da fase vítrea facilita a eliminação dos gases gerados e, consequentemente, não há formação de porosidade nos volumes esperados. Temperaturas muito baixas promovem o efeito inverso (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Tempo de permanência a uma temperatura: As reações do agente porogênico ocorrem durante certo intervalo de tempo e, caso a temperatura seja mantida por mais tempo, a energia superficial começa a diminuir, diminuindo a área superficial devido ao coalescimento dos poros e, consequentemente, diminuindo a porosidade (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005);
- Taxa de resfriamento: Industrialmente, para aprisionar os gases gerados pelo agente porogênico, a temperatura é diminuída rapidamente, promovendo elevação brusca da viscosidade, até uma temperatura levemente superior a de recozimento do vidro. Este processo pode gerar tensões residuais na peça, comprometendo sua utilização, sendo necessária uma etapa de alívio de tensões em temperatura ligeiramente superior a de transição vítrea (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Para balancear a formação de poros e a recuperação elástica da estrutura, faz-se necessário conhecer o teor adequado de agente porogênico para a obtenção da porosidade desejada, uma vez que a reação deste é o fator determinante na formação de espuma, quando as condições de tempo e temperatura são atendidas (FERNANDES *et al.*, 2014).

2.1.2 Propriedades

As respostas dos materiais aos estímulos externos sofridos durante sua utilização são chamadas de propriedades, sendo sua magnitude diretamente dependente da estrutura do material. Existem seis grandes grupos de propriedades de acordo com o estímulo sofrido: mecânica, térmica, elétrica, magnética, óptica e deteriorativa, sendo os dois primeiros grupos os mais importantes para os sólidos celulares (CALLISTER, 2011; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Das propriedades térmicas mais importantes dos sólidos celulares, destacam-se a condutividade térmica, capacidade calorífica e expansão térmica (CALLISTER, 2011).

Existem três mecanismos pelos quais o calor é transmitido: a condução, a convecção e a radiação (MORAN *et al.*, 2005).

Os corpos possuem uma quantidade de energia interna devido à agitação das moléculas, provenientes dos movimentos de rotação e vibração molecular. As colisões moleculares transferem a energia, de maneira espontânea, daqueles com maior agitação (maior temperatura) para os de menor agitação (menor temperatura), com tendência ao equilíbrio térmico. Este é o primeiro mecanismo de transferência de calor citado, a condução, cuja quantificação pode ser feita através da lei de Fourier (Equação 01), onde q_k (W/m²) corresponde à taxa de transferência de calor na direção x por unidade de área, dT/dx é o gradiente de temperatura (K/m) e k é uma constante de proporcionalidade chamada de condutividade térmica (W/m.K), característica de cada material (MORAN *et al.*, 2005).

$$q_k = -k \frac{dT}{dx} \quad (01)$$

O transporte de calor por condução corresponde a soma da vibração dos elétrons (maior eficiência) e da vibração dos fônons. Como os materiais cerâmicos, em sua maioria, possuem poucos elétrons livres, a condução apresenta maior participação dos fônons, mas que se traduz em baixos valores característicos de k (CALLISTER, 2011).

Na convecção, a transferência do calor ocorre tanto de maneira microscópica, devido à agitação molecular, quanto de maneira macroscópica, através do movimento global do fluido, que pode ser natural (devido somente à diferença de temperatura) ou forçado (quando algum equipamento é utilizado para induzir a movimentação). A equação que caracteriza este mecanismo é chamada de lei de resfriamento de Newton (Equação 02), onde q_c (W/m^2) é o fluxo térmico obtido na convecção, T_s (K) e T_∞ (K) são as temperaturas de superfície e do fluido, respectivamente, e h ($W/m^2.K$) é o coeficiente de transferência de calor por convecção (MORAN *et al.*, 2005).

$$q_c = h(T_s - T_\infty) \quad (02)$$

A radiação corresponde à energia que todos os corpos emitem por meio de ondas eletromagnéticas, devido à sua temperatura, não sendo necessário um meio material de propagação, ao contrário dos outros dois mecanismos citados. A transferência de calor por radiação é intensificada em temperaturas acima de 500 °C. Tal emissão ocorre devido às modificações eletrônicas da matéria e o mecanismo é descrito pela lei de Stefan-Boltzman (Equação 03, neste formato quando o corpo transmite toda a energia recebida), onde q_r (W/m^2) é o poder emissivo, ou a taxa de energia liberada na radiação por unidade de área, T_s (K) é a temperatura da superfície e k_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} W/m^2.K^4$) (MORAN *et al.*, 2005; PFAENDER, 1992).

$$q = k_{SB} T_s^4 \quad (03)$$

A força motriz da condução e da radiação é a variação da temperatura em dois locais, sendo que na convecção é necessária também a existência de um escoamento de massa (MORAN *et al.*, 2005).

A condutividade térmica dos sólidos celulares é resultado do somatório da condução através da parte sólida e através do gás (contido no interior dos poros), da convecção no interior das células e da radiação que ocorre através das células e seus vazios. A maior contribuição vem da condução do ar, mas como k_{ar} é muito baixo, o valor da condutividade térmica encontrada nos sólidos celulares é geralmente muito pequeno (GIBSON; ASHBY, 1997; CALLISTER, 2011). Em sólidos celulares com diâmetro de poros inferiores a 4 mm, tanto a convecção quanto a radiação apresentam valores que podem ser desprezados (GREEN; COLOMBO, 2003; COLLISHAW; EVANS, 1994).

Outra propriedade importante dos materiais isolantes térmicos refere-se à elevada quantidade de energia necessária para promover a elevação de sua temperatura. Esta propriedade é chamada de capacidade calorífica (C) com unidades no sistema internacional (SI) de J/K, sendo que um sólido celular possui o mesmo valor de C que o sólido que o forma (VARSHNEYA, 1994; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). A energia necessária para a elevação de uma unidade de temperatura de uma unidade de massa de um corpo é chamada de calor específico (C_p – unidade no SI: J/kg.K), com dependência da composição química, da temperatura e da porosidade do material (NAVARRO, 2003).

A elevação da temperatura de um corpo promove o aumento da intensidade vibracional de seus elétrons, resultando em aumento da distância média entre eles, o que se traduz macroscopicamente na expansão térmica linear. A Equação 04 ilustra este comportamento, onde ΔL é a variação do comprimento (m), α é o coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$ ou K^{-1}), L_0 é o comprimento inicial (m) e ΔT é a variação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K) (CALLISTER, 2011).

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad (04)$$

A dilatação apresentada pelos materiais é diretamente dependente do tipo e da intensidade da ligação química que o constitui, sendo que quanto mais fraca for a ligação, maior é a dilatação apresentada. Como os materiais cerâmicos são constituídos predominantemente por ligações iônicas e/ou covalentes, que apresentam forte intensidade de ligação, os valores típicos são muito baixos, isto é, na ordem de $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (CALLISTER, 2011). Para a maioria dos sólidos celulares, o valor do coeficiente de expansão térmica é aproximadamente o mesmo do material que o compõe, porém devido ao menor *stress* térmico provocado pela variação da temperatura, o módulo é menor (GIBSON; ASHBY, 1997).

As propriedades mecânicas representam o comportamento do sólido quando a este é imposta uma carga externa e, nas cerâmicas celulares, são limitantes de sua aplicação, mesmo esta não sendo estrutural, pois condicionam outras propriedades. A resistência mecânica, (RM) que corresponde à carga compressiva que o material suporta antes de deformar e romper, juntamente com as propriedades térmicas de condutividade e dilatação, são os condicionantes da resistência ao choque térmico do material, conforme indicado na Equação 05, onde RCT é a resistência ao choque térmico (W/m) e E é o módulo de elasticidade (MPa) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005, CALLISTER, 2011).

$$RCT \cong \frac{RMk}{E\alpha} \quad (05)$$

As propriedades mecânicas não dependem unicamente do valor da porosidade em si (como a diminuição da resistência mecânica com o aumento do valor da porosidade), mas são influenciadas pelo tamanho e distribuição dos poros (como, por exemplo, para um mesmo valor de porosidade, menores diâmetros de poro promovem maior resistência mecânica) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

O formato dos poros também influencia na resistência mecânica, pois possíveis concentrações de tensão a diminuem. Os modelos matemáticos existentes para prever este comportamento tem como limitação a correta determinação destes parâmetros (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; GIBSON; ASHBY, 1997).

Três regimes caracterizam o comportamento mecânico de espumas obtidas com materiais frágeis, como os cerâmicos, submetidas à compressão, apresentados na Figura 4. No primeiro regime, chamado de linear elástico, ocorre a deformação elástica da estrutura porosa, correspondente à flexão das arestas das células/alongamento das faces. No segundo regime, chamado de platô, ocorre uma queda acentuada do valor da tensão no gráfico do ensaio, o que está relacionado à fratura da espuma, com variações dos valores, correspondendo ao colapso progressivo das células (esmagamento). O terceiro e último regime é a densificação que ocorre devido ao colapso da estrutura porosa e subsequente aumento abrupto da carga (GIBSON; ASHBY, 1997).

Figura 4 – Diagrama tensão-deformação mostrando os estágios da resistência mecânica à compressão em espumas cerâmicas.



Fonte: Pozzobom, 2015.

As principais características das espumas vítreas são: baixa densidade, isolamento térmico, resistência ao congelamento, não toxicidade, não inflamabilidade, inércia química, fácil manuseio e instalação, bem como excelente compatibilidade com o concreto. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades das espumas vítreas comerciais (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Tabela 2 – Propriedades das espumas vítreas comerciais.

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm³)	0,1 – 0,3
Porosidade (%)	85 – 95
Resistência à compressão (MPa)	0,4 – 6,0
Resistência à flexão (MPa)	0,3 – 1,0
Coefficiente de expansão térmica (K⁻¹)	8,9 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/m.K)	0,04 – 0,08
Calor específico (kJ/kg.K)	0,84

Fonte: Scheffler e Colombo, 2005.

Compósitos porosos de SiO₂ e carbono, utilizando cascas de arroz em diferentes granulometrias (de <74 µm a 300 µm), como fonte de sílica (prensadas entre 10 e 30 MPa, queimas entre 800 e 1150 °C por 2 h, com taxa de 20 °C/min), apresentaram porosidades entre 55 e 90%. A porosidade diminuiu com o aumento da pressão de compactação e temperatura de queima. Tais materiais apresentaram resistência mecânica entre 0,5 e 3,5 MPa, onde o aumento da porosidade diminuiu a resistência mecânica (WATARI *et al.*, 2006).

Tijolos isolantes térmicos de argila foram obtidos com a introdução de CA, em diferentes granulometrias, em proporções de 5 a 15%, onde foram extrudados (a 0,6 MPa), secos e posteriormente queimados em temperaturas entre 700 e 1000 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. As porosidades obtidas variaram entre 25 e 50%, com aumento de intensidade proporcional ao incremento do teor de CA. A condutividade térmica de tais amostras apresentaram valores entre 0,15 e 0,55 W/m.K, aumentando com o incremento da temperatura e diminuindo com o aumento do percentual de CA. Os valores de resistência mecânica à compressão variaram entre 1 e 18 MPa, sendo que o aumento do percentual de CA promoveu a diminuição da resistência mecânica e o aumento da temperatura de queima resultou em incremento da resistência mecânica (GÖRHAN; ŞİMŞEK, 2013).

Alumina celular foi obtida com CA (granulometrias de até 600 μm e percentuais de até 30%) e sucrose (solução de 20% de sucrose com 12% em base mássica seca), prensagem a 100 MPa, queima com três patamares (inicial entre 200 e 500 $^{\circ}\text{C}$, com patamar de 1 h; segundo patamar a 800 $^{\circ}\text{C}$ e patamar final a 1700 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h, com taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Os valores de porosidade obtidos variaram entre 15 e 70%, onde o aumento do teor de CA promoveu o acréscimo na porosidade. A resistência mecânica à compressão apresentou valores entre 10 e 180 MPa. O acréscimo de CA na composição proporcionou a diminuição da resistência mecânica (MOHANTA *et al.*, 2014).

Espumas vítreas com resíduos de lâmpadas como matriz vítrea e casca de ovo (5%), atuando como agente porogênico, foram obtidas através da prensagem uniaxial (40 MPa), queima entre 700 e 800 $^{\circ}\text{C}$ com patamares entre 14 e 45 min. Os valores de porosidade obtidos foram aproximados de 80%, apresentando boa homogeneidade na distribuição de poros. O valor de resistência mecânica médio foi de 2 MPa, valor dentro dos padrões comerciais (MUGONI *et al.*, 2015).

Outras espumas vítreas utilizando resíduo de tubos de raios catódicos e cascas de ovos, além de calcita e/ou dolomita (formulações com apenas um agente porogênico ou misturas, em proporção de 3%), com prensagem a 40 MPa e queimas entre 650 e 750 $^{\circ}\text{C}$ apresentaram valores de porosidade entre 80 e 90%. Os resultados da resistência mecânica de tais espumas vítreas variaram entre 1,5 e 4 MPa, valores dentro dos limites comerciais (FERNANDES *et al.*, 2014).

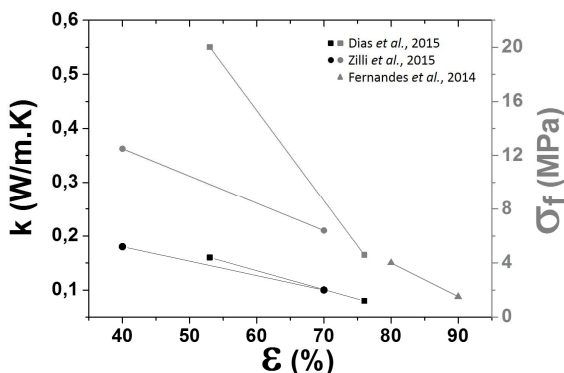
Em pesquisa realizada pelo grupo (VITROCER) para a obtenção de espumas vítreas com grafite (10% em volume) como agente porogênico, preparadas sob condições de processamento semelhantes às utilizadas nesta pesquisa, os valores de porosidade obtidos encontram-se entre 53 e 76%, valores abaixo dos comerciais. As condutividades térmicas apresentadas foram relativamente elevadas, de 0,08 a 0,16 W/m.K, não correspondendo aos valores comerciais para tais materiais. Os valores de resistência mecânica à compressão obtidos ficaram entre 4,6 e 20 MPa, valores bastante acima dos normalmente encontrados espumas vítreas comerciais (DIAS *et al.*, 2015).

Em outro estudo realizado pelo grupo para a obtenção de espumas vítreas com resíduos da estação de tratamento de efluentes (5 a 30% em volume) e grafite (até 10% em volume) como agentes porogênicos, obtidas novamente a partir de condições de processamento semelhantes à desta pesquisa, apresentaram valores de porosidade entre 40 e 70%, sendo que estes valores também encontram-se abaixo dos comerciais.

Tais espumas também apresentaram elevados valores de condutividade térmica, de 0,101 a 0,175 W/m.K, isto é, maiores ainda que aqueles obtidos por DIAS *et al.*, e superiores aos valores comerciais de produtos mesma natureza. Com relação à resistência mecânica, os valores encontrados variaram entre 6,4 e 12,5 MPa, valores bastante acima do valor mínimo apresentado pelas espumas vítreas comerciais (ZILLI *et al.*, 2015).

Os resultados obtidos em pesquisas para a obtenção de espumas vítreas a partir de fontes alternativas, apresentados anteriormente estão representados na Figura 5, de modo a facilitar a comparação. Considerando as propriedades apresentadas na Tabela 2, verifica-se que, dentre as pesquisas apresentadas, apenas as caracterizações apresentadas por Fernandes *et al* (2014) estão dentro dos limites comerciais usualmente verificados em espumas vítreas.

Figura 5 – Comparativo de resultados.



Fonte: adaptado de Dias *et al.* (2015), Zilli *et al.* (2015) e Fernandes *et al.* (2014).

2.1.3 Aplicações

Dentre as principais aplicações para sólidos celulares encontra-se o isolamento térmico (principalmente polímeros e espumas vítreas), uso como embalagem (principalmente os polímeros), uso estrutural (como os implantes ósseos de cerâmicas celulares), filtração (principalmente as cerâmicas celulares) e uso para promover a flutuação do material (principalmente os polímeros) (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; GREEN; COLOMBO, 2003).

A porosidade, o tamanho, a distribuição e a interconectividade dos poros influenciam diretamente na densidade e permeabilidade dos sólidos celulares, sendo estas condicionantes de muitas outras características, determinando suas aplicações. As células abertas permitem o transporte de fluídos, como, por exemplo, os processos de filtração de metais fundidos e de gases, suportes catalíticos, queimadores porosos, trocadores de calor e implantes ósseos. A porosidade fechada não permite tal transporte e tem como exemplo de aplicação o isolamento térmico e/ou acústico (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Os sólidos celulares com microporos têm como principais aplicações a nanofiltração e a osmose reversa. Os mesoporosos possuem aplicações em ultrafiltração, absorção, suportes catalíticos, troca iônica, sensores, eletrodos, isolantes térmicos e refratários. Já os macroporosos, possuem como principais aplicações a filtração, suporte catalítico, sensores, eletrodos, isolamento térmico, refratários e biocerâmicas (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).

A excelente compatibilidade das espumas de vidro com o concreto e a baixa densidade deste material facilitam a construção de forma rápida e com baixos custos de transporte. Esta combinação de propriedades é de grande interesse na construção civil, sendo as espumas vítreas utilizadas, por exemplo, em isolamento de telhados, paredes, pisos, tetos, lareiras e churrasqueiras (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Porém, apresentam limitação quanto a temperatura máxima de trabalho, sendo esta próxima ao valor da transição vítrea (T_g , temperatura em torno de 500 °C), pois, acima desta, o material apresenta deformação e perda/modificação de sua estrutura porosa (BERNARDO *et al.*, 2007; NAVARRO, 2003).

2.2 RESÍDUOS

Existem quatro fontes principais para a obtenção de matérias-primas: extração direta da natureza, sobras do processo produtivo, materiais recicláveis e materiais recuperados após descarte no meio ambiente (WORRELL; VESILIND, 2010). Os resíduos industriais são as sobras do processo produtivo e/ou material resultante da limpeza dos equipamentos. Tais resíduos apresentam características semelhantes ao produto final do processo produtivo em questão, podendo ser reaproveitado, como fonte alternativa de determinado componente, no mesmo ou em outros processos industriais. Contudo, tais resíduos nem sempre apresentam reaproveitamento e destinação correta, constituindo grandes desafios industriais e impactos para o meio ambiente (RAUPP-PEREIRA, 2006).

A elevação dos custos das matérias-primas naturais tem como fator principal sua escassez, resultado da falta de consciência ambiental das empresas e mineradoras. Para que este aumento de custo não reflita no processo produtivo, os pesquisadores vem buscando fontes alternativas, como, por exemplo, reutilizando resíduos industriais nas formulações (NAG; VIZAYAKUMAR, 2005). Os processos produtivos de materiais cerâmicos são exemplos onde a utilização de resíduos (matérias-primas alternativas) é bastante frequente, como fonte de matriz cerâmica ou como agente formador de poros (SANTOS, 1997; RAUPP-PEREIRA, 2006; BERNARDO *et al.*, 2007).

Como exemplo de resíduos que podem ser utilizados em processos cerâmicos, podem-se citar as garrafas de embalagens de vidros, abundantes em todo o território nacional, e casca de arroz e conchas de ostra, resíduos com expressiva geração no estado de Santa Catarina, e que são usualmente descartados em aterros sanitários, representando um grande impacto no meio ambiente e desperdício de matéria-prima.

2.2.1 Vidros de embalagens

Conforme classificação da NBR 10004:2004, os vidros são resíduos sólidos não perigosos e inertes e, de acordo com sua origem, são classificados como resíduos sólidos municipais (NAG; VIZAYAKUMAR, 2005). Os vidros de embalagens reciclados são utilizados, em sua maioria, para a obtenção de novas embalagens, com possibilidade de utilização em materiais cimentícios, abrasivos, materiais refratários, isolantes térmicos, filtros e fibras, com substituição parcial ou total por vidro reciclado (ASSIS, 2006).

Uma característica do vidro é o fato de que seu reprocessamento não altera significativamente as propriedades, sendo que a refusão de uma tonelada do vidro moído representa uma economia de 70% de energia e 50% da quantidade de água consumida, bem como uma redução de 20% das emissões gasosas. Uma vez que é mais comum encontrar a mistura de colorações como resíduo, a separação das embalagens com diferentes cores aumenta o custo da reciclagem deste resíduo (ASSIS, 2006; ROGOFF; WILLIAMS, 1994).

A Figura 6 ilustra o comportamento típico de viscosidade de um vidro sódico-cálcico com o incremento da temperatura. O intervalo de temperatura mais adequado para que ocorra a decomposição dos agentes porogênicos, onde a viscosidade é suficientemente baixa para retê-los na estrutura, é de 800 a 1000 °C, para tais vidros (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Figura 6 – Curva de viscosidade de vidro sódico-cálcico em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de NAVARRO, 2003.

Tipicamente, os vidros sódico-cálcicos possuem composição química de: SiO₂ entre 71 e 73%, Na₂O entre 12 e 14%, K₂O até 1%, CaO entre 10 e 12%, MgO até 4% e Al₂O₃ entre 1 e 2%, sem presença de PbO e B₂O₃ (NAVARRO, 2003).

Os três principais fatores que influenciam na viscosidade de um vidro em fusão são temperatura, tempo e composição química, sendo que os dois primeiros foram explorados neste trabalho. O aumento da temperatura aumenta a agitação molecular com consequente diminuição da força de ligação entre elas, resultando na diminuição da viscosidade (CANCIAM, 2012). De maneira geral, a temperatura constante, a viscosidade torna-se mais elevada com o passar do tempo, principalmente em temperaturas baixas (NAVARRO, 2003).

Reciclar e utilizar vidros contribui com a matriz energética nacional, com a economia de grande quantidade de energia (para a obtenção de 1 kg de vidro novo são necessários 4.500 kJ, enquanto que para a obtenção de 1 kg de vidro reciclado são necessários apenas 500 kJ). Dos aproximadamente 3.400.000 t artefatos de vidro produzidos no Brasil em 2011, 49,2% foram vidros planos, 38,3% foram vidros de embalagens, 7,1% foram utensílios domésticos e 5,4% foram vidros especiais (lãs e fibras de vidro, bulbos de lâmpadas, tubos de imagem entre outros). O índice de reciclagem de embalagens de vidro no Brasil é de 50%, enquanto a média europeia supera os 70% (MME, 2012; ALMEIDA, 2014; ABIVIDRO, 2014).

Os resíduos de vidros provenientes da indústria vidreira e de embalagens de vidro são descartados juntamente com o lixo doméstico, constituindo cerca de 3,4% do total dos resíduos produzidos em Santa Catarina (equivalente a aproximadamente 4.380 t/mês) (ABES, 2013).

2.2.2 Cascas de arroz

O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo (747 milhões de toneladas), tendo como produtores majoritários a China e a Índia, responsáveis por 50% da produção mundial. Estimativas indicam uma produção de 8 milhões de toneladas na safra brasileira 2014/2015, resultado de uma área de 2,4 milhões de hectares. O estado de Santa Catarina possui a segunda maior produção nacional, com obtenção de aproximadamente 1 milhão de toneladas em área aproximada de 150 mil hectares (EPAGRI, 2016).

As cascas de arroz correspondem a 20% da massa do grão, sendo composta por uma parte mineral (sílica) e outra orgânica (~34% de celulose, ~24% de hemicelulose, ~19% lignina e ~18% de cinzas) (JUNKES *et al.*, 2006; SOLTANI *et al.*, 2015). Seus principais componentes (elementares) são: carbono (~35%), hidrogênio (~10%), nitrogênio (~10%), silício (~10%) e oxigênio (~35%) (SOLTANI *et al.*, 2015).

De acordo com a classificação dos resíduos sólidos conforme a norma NBR 10004:2004, as cascas de arroz são um resíduo não perigoso e não inerte, devido às características de biodegradabilidade e combustibilidade do mesmo.

Sendo um dos maiores resíduos agroindustriais em quantidade, a CA é um material fibroso que possui elevado volume e baixa densidade e, devido à sua lenta biodegradação, permanece inalterada por longo período de tempo, gerando enorme dano ao meio ambiente. Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, as cascas de arroz são normalmente usadas, devido a seu alto poder calorífico (16.720 kJ/kg, correspondente a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal nas usinas de beneficiamento do grão. O resultado desta utilização no Brasil consome somente cerca de 30% do montante de casca produzido (GUTIERREZ; DELVASTO, 1995; EPAGRI, 2016).

Além da utilização na obtenção de energia, as cascas de arroz são utilizadas para obtenção de sílica e sílica amorfa, compostos pozolânicos e isolantes/refratários. Apesar das diversas aplicações em potencial, existem poucas aplicações práticas para a casca de arroz, uma vez que a preocupação ambiental das empresas aumentou apenas nos últimos anos (SOLTANI *et al.*, 2015).

Originados pela decomposição da celulose e hemicelulose, os compostos de carbono (carbonilos) são os responsáveis pelo odor característico de madeira quando as cascas de arroz são queimadas. Estes componentes também originam furanos e a degradação da lignina origina fenóis, o segundo maior grupo de gases formados (PINO, 2014).

2.2.3 Conchas de ostras

A produção mundial da espécie *Crassostrea gigas* é de aproximadamente 555.000 t e no estado de Santa Catarina (maior produtor nacional), em 2014/15 esta produção foi de 3.670 toneladas, com 610 maricultores distribuídos em 12 cidades litorâneas, sendo Florianópolis a principal cidade produtora (FAO, 2015; EPAGRI, 2016).

Conforme a NBR 10004:2004, este resíduo é considerado não perigoso e não inerte devido à sua biodegradação. Contudo, a deposição deste resíduo (que corresponde a 70% da massa das ostras) em grandes quantidades e de forma inadequada, como deposição em terrenos baldios ou devolução ao mar, resulta em um passivo ambiental considerável (FAO, 2015; YOON *et al.*, 2003).

As ostras pertencem ao grupo dos moluscos, que possuem como característica a formação de um exoesqueleto rígido, utilizado como mecanismo de defesa a predadores (SILVA *et al.*, 2010). As conchas de ostras (CO) são compostas basicamente por carbonato de cálcio e podem vir a ser fonte desta matéria-prima em vários processos, com utilizações como, por exemplo, em concreto, no tratamento de efluentes, entre outros (YOON *et al.*, 2003; YANG; YI; LEEM, 2005; LUO *et al.*, 2013). Conforme bibliografia, a análise termogravimétrica das conchas de ostras apresenta uma perda de massa média de 40%, referente à decomposição do carbonato de cálcio (SILVA *et al.*, 2010).

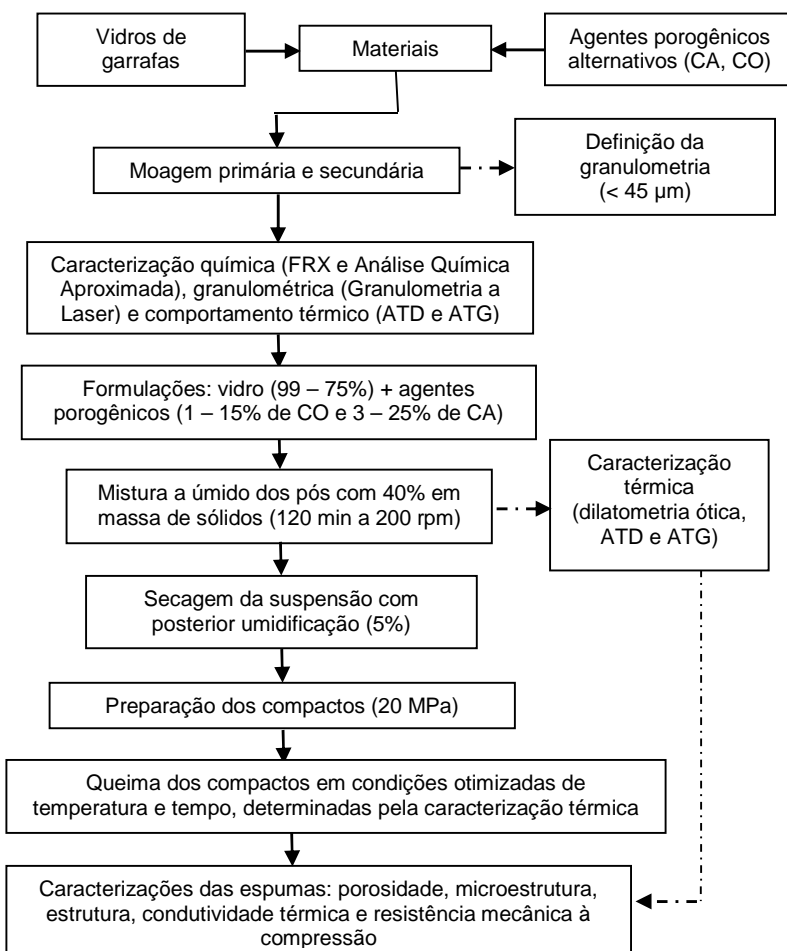
A região do Ribeirão da Ilha, em Florianópolis – SC apresenta cerca de 80% da produção de ostra da cidade. Apesar de pesquisas já comprovarem diversas potencialidades de utilização do resíduo, industrialmente há pouca utilização deste. De fato, 25% dos produtores da região descartam o resíduo no mar, 37% descartam juntamente com o lixo comum, 16% fazem utilização do resíduo como agregado/cascalho, 12% depositam as conchas em terrenos baldios e apenas 10% dos produtores vendem o resíduo. Estes números são resultados da dificuldade de utilização industrial das conchas de ostras como matéria-prima, uma vez que sua cadeia de reciclagem é dispersa e difusa (PETRIELLI, 2008).

Devido ao impacto ambiental causado pelas conchas das ostras, e também ao fato de Florianópolis ser uma cidade turística, o que aumenta a preocupação ambiental dos órgãos governamentais, em 2015 a prefeitura iniciou um projeto de coleta seletiva das conchas (PMF, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados na obtenção e preparação das matérias-primas (seção 3.1) e das espumas vítreas (seção 3.2), bem como as caracterizações realizadas (seção 3.3). A Figura 7 apresenta o fluxograma referente ao procedimento experimental adotado neste trabalho, com posterior descrição de tais etapas.

Figura 7 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.



3.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Foram utilizadas, como matérias-primas, neste trabalho, vidros de garrafa (VG) com diferentes colorações, e casca de arroz (CA) e conchas de ostras (CO) como agentes porogênicos alternativos.

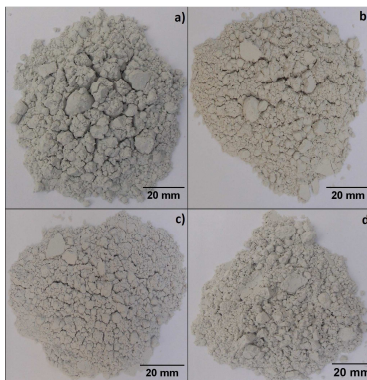
As garrafas de vidro de diferentes colorações (Figura 8a - clara, Figura 8b - verde e Figura 8c - marrom) utilizadas neste trabalho foram coletadas em estabelecimentos comerciais de Florianópolis – SC.

Figura 8 – Fotografia mostrando garrafas nas colorações: a) verde, b) marrom e c) clara utilizadas como matéria-prima.



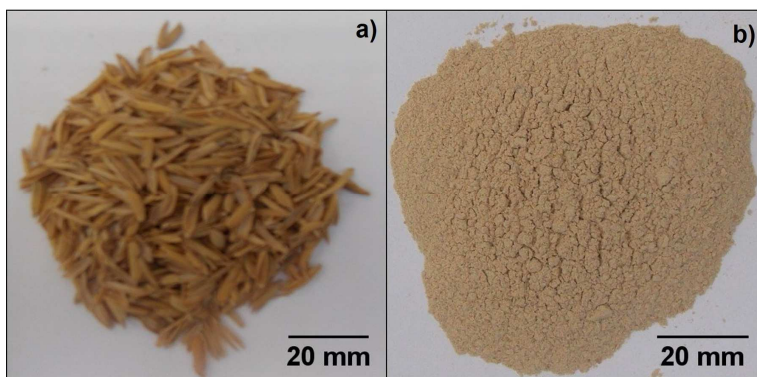
As garrafas de vidro coletadas foram lavadas e secas em estufa laboratorial (SP LABOR), a 100 ± 15 °C por 120 min. As garrafas foram então fragmentadas e os fragmentos com diferentes cores (clara, verde e marrom, em iguais proporções) foram, primeiramente, triturados, separadamente, em um britador de martelos (Servitech, CT-058) com abertura de 2 mm e, subsequentemente, moídos (pó resultante da primeira etapa) em moinho rápido (Servitech, CT-242). Em uma etapa posterior os pós obtidos foram misturados a seco, em iguais proporções, dos três pós de vidro, em moinho de jarros (CienlaB CE-500/D) por 360 min. As moagens foram realizadas com bolas de alumina (diâmetros entre 19 e 21 mm), de modo que o volume ocupado pelas bolas correspondesse a 50% do volume útil do moinho utilizado. A quantidade de amostra a moer foi calculada de modo a promover ocupação de 75% do volume útil (aparente) com a carga de bolas e a amostra. A Figura 9 mostra os pós dos vidros de garrafas obtidos após moagem de 120 min e a mistura dos pós, após mistura de 360 min.

Figura 9 – Fotografias mostrando pós de vidro de garrafas em diferentes colorações: a) verde (VGV), b) marrom (VGM), c) clara (VGC) e d) mistura das três cores (VG).



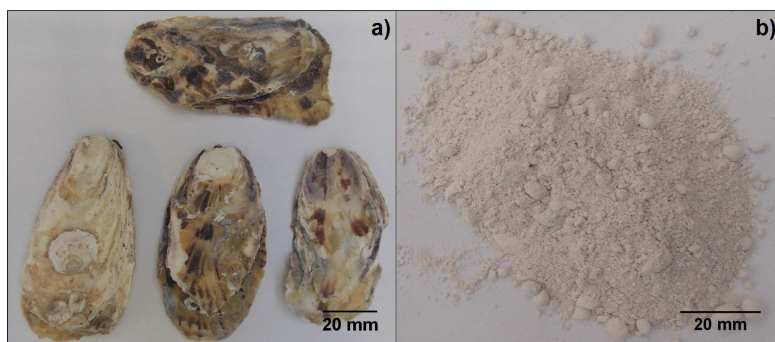
As cascas de arroz (CA) utilizadas neste trabalho foram coletadas de uma empresa localizada em Morro da Fumaça – SC, sendo que estas foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio. A Figura 10 ilustra as cascas de arroz (a) como recebida e (b) após moagem em moinho rápido.

Figura 10 – Fotografias mostrando casca de arroz (CA): a) in natura e b) após moagem de 40 min.



As conchas de ostras utilizadas foram coletadas diretamente de produtores da cidade de Florianópolis – SC, retiradas do mar, lavadas e cozidas no vapor para o amolecimento da carne e, em seguida, foram desconchadas e secas ao sol para diminuição do material orgânico remanescente. Previamente à moagem em moinho rápido, as conchas foram quebradas com um martelo, para diminuir a granulometria inicial de moagem. A Figura 11 ilustra as conchas de ostras utilizadas a) como recebida e b) após moagem.

Figura 11 – Fotografias mostrando conchas de ostra: a) in natura e b) após moagem de 120 min.



De acordo com a literatura, os tamanhos iniciais dos pós devem ser inferiores a 4 mm (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Assim, os pós obtidos foram peneirados em malha 325 mesh (correspondente a um diâmetro de pós inferior a 45 μm). O tempo de moagem em moinho rápido (Servitech, CT-242) necessário para que os agentes porogênicos apresentassem-se totalmente passante na peneira especificada foi de 40 min para as CA e 120 min para as CO.

A quantidade de amostra a moer e a carga de bolas foram calculadas de modo que a soma representasse a ocupação de 75% do volume útil (aparente) do moinho (carga de bolas correspondendo a 50% do volume útil do moinho, com a utilização de bolas de alumina com diâmetros entre 19 e 21 mm).

3.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES E OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

Amostras vítreas contendo CA em concentrações variando entre 3 e 25% com 97 a 75% de VG (em massa) e concentrações variando entre 1 e 15% de CO com 99 a 85% de VG (em massa) (conforme descrição da Tabela 3), foram homogeneizadas a úmido (40% sólidos) em um agitador mecânico (RW 20 digital, IKA) por 120 min a 200 rpm.

Tabela 3 – Descrição das formulações de espumas vítreas caracterizadas

Identificação	Agente Porogênico	Teor (%)
CA03	Casca de arroz	03
CA06	Casca de arroz	06
CA09	Casca de arroz	09
CA12	Casca de arroz	12
CA15	Casca de arroz	15
CA20	Casca de arroz	20
CA25	Casca de arroz	25
CO01	Conchas de ostras	01
CO03	Conchas de ostras	03
CO06	Conchas de ostras	06
CO09	Conchas de ostras	09
CO12	Conchas de ostras	12
CO15	Conchas de ostras	15

Posteriormente, as suspensões foram completamente secas em estufa (SP Labor) a 110 ± 10 °C, desaglomeradas em moinho rápido de laboratório por 1 min e hidratadas (5% de água). Após um período de 24 h para homogeneização de umidade, a mistura de pós (VG + agente porogênico) foi compactada uniaxialmente (20 MPa) em matriz de aço por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau P10 ST) para a obtenção de compactos de pós com 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.

Com base nas análises térmicas, os compactos foram queimados em forno mufla laboratorial (Jung J200) em diferentes temperaturas (700 a 950 °C) e patamar (30 a 120 min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, conforme sugerido pela literatura, e resfriamento natural (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Após a obtenção das amostras de espumas, diferentes medidas e análises foram realizadas.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Esta seção descreve as técnicas utilizadas para a caracterização das matérias-primas e formulações desenvolvidas.

3.3.1 Análises química e química aproximada

As análises químicas das amostras de vidro (nas colorações clara, verde e marrom) e CO, previamente moídas, foram obtidas por Fluorescência de Raios X (Philips, modelo PW 2400). Para a amostra de CA, por apresentar elevada quantidade de carbono em sua composição, foi realizada a análise química aproximada, conforme procedimentos descritos nas normas ASTM, E871-82 (2006), E872-82 (2006), E1755-01 (2007) e E1756-08 (2008).

A umidade (U) foi determinada em amostras secas em estufa laboratorial (SP LABOR) por 360 min, verificando-se a diferença da massa da amostra antes (m_i) e após secagem (m_s). Os teores de sólidos voláteis (SV, fração que primeiramente entra em combustão na queima), teor de cinzas (TC, fração inerte) e teor de carbono fixo (TCF, fração mássica resultante da liberação dos compostos voláteis) foram obtidos pela calcinação da amostra a 575 °C, por 180 min, com aquecimento a 10 °C/min, calculando-se as diferenças das massas da amostra seca e calcinada (m_c). Os resultados foram obtidos por meio das Equações 06 a 09 (GARCIA *et al.*, 2012; NOGUEIRA, 2008).

$$U = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (06)$$

$$SV = \left(\frac{m_s - m_c}{m_i} \times 100 \right) - U \quad (07)$$

$$TC = \frac{m_c}{m_s} \times 100 \quad (08)$$

$$TCF = 100 - (SV + TC) \quad (09)$$

3.3.2 Análises térmicas

O comportamento térmico durante queima das matérias-primas (10 mg de amostra moída) e das formulações foi estudado por meio de análises térmicas diferenciais, ATD e gravimétricas, ATG (SDTQ-600 TA Instruments) a 10 °C/min (com ar sintético 20% O₂ e 80% de N₂), com utilização de cadinhos de patina, com cadinho de platina vazio como referência.

O comportamento dilatométrico das amostras de vidro e das formulações utilizadas foi determinado utilizando um dilatômetro ótico (Expert System Solution, Misura ODHT) a 10 °C/min ao ar. Para a realização da análise, as amostras foram obtidas a partir de molde metálico, de modo a apresentar-se como um cilindro de (2 mm x 3 mm).

3.3.3 Análises físicas e morfológicas

As granulometrias das matérias-primas foram determinadas em difratômetro a laser (Mastersizer 3000) com utilização de ultrassom para desaglomerar os pós das amostras.

A microestrutura de poros das espumas vítreas obtidas a 900 °C, para os dois agentes porogênicos, foi verificada a partir de imagens das superfícies de fratura das amostras (previamente revestidas com ouro), obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo PW 2400 e JEOL, JSM-6390LV). Também foram obtidas imagens das amostras através de equipamento multifuncional impressora/scanner/copiadora HP Officejet J6-480 All-in-one.

Com o software ImageJ, foram realizadas as determinações dos histogramas de distribuição de tamanho de poros das espumas vítreas, a partir da contagem de poros correspondentes aos intervalos de diâmetros especificados. A partir de um conjunto de cinco imagens das superfícies de fratura das espumas obtidas, com no mínimo 300 medições, os diâmetros dos poros foram obtidos pelo método do intercepto linear (ASTM D3576-98), onde a relação entre o comprimento médio da corda t e o diâmetro médio da esfera D é $D = 1,623.t$ para melhor representar a medição de uma unidade 3D (poro) através de uma imagem em 2D.

A partir das medidas de densidade aparente, ρ_a (obtida a partir da razão massa para volume das amostras, utilizando-se um paquímetro Mitotoyo e uma balança analítica Shimadzu AX200) e real, ρ_r (determinada por picnometria ao gás hélio em equipamento Quantachrome Ultra Pycnometer 1000) de cinco amostras, a porosidade (ϵ) das espumas vítreas obtidas foi calculada por meio da Equação 10.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \times 100 \quad (10)$$

3.3.4 Determinação de propriedades – condutividade térmica e resistência mecânica

A condutividade térmica das espumas vítreas foi determinada em um equipamento TCi Thermal Conductivity Analyzer, C-THERM TECHNOLOGIES (faixa de medição de 0 a 100 W/m.K), em amostras em forma de disco com 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. Foram realizadas três medições em cada uma das duas faces da amostra, sendo apresentado o valor médio.

O comportamento mecânico das espumas vítreas foi determinado por meio de ensaios de resistência à compressão uniaxial (EMIC, modelo DL 2000), de acordo com a norma ASTM C133-97, com velocidade de carregamento de 1 mm/min e célula de carga de 5kN. Cinco amostras com tamanho nominal de (30 mm x 10 mm) foram testadas, sendo estas recobertas com um polímero (EVA) visando uma distribuição uniforme de carga. O comportamento mecânico das espumas vítreas queimadas em temperaturas entre 800, 850 e 950 °C por 60 min, e na temperatura de 900 °C variando-se os tempos de permanência entre 30 e 120 min, para os dois agentes porogênicos, foi analisado.

3.3.5 – Análise estrutural

Para investigar a natureza amorfa das espumas vítreas e a possível cristalização destas, foi utilizado um difratômetro de raios X (Philips, modelo X'Pert). Os parâmetros de análises foram: radiação = CuK α = 1,5418 Å, tensão = 40 kV, corrente elétrica = 30 mA, passo = 0,02 °, tempo por passo = 2 s e ângulo de varredura (2 θ) = 03 – 80 °. O pó das espumas vítreas utilizadas nesta análise foi peneirado em malha correspondente a 45 μ m de modo a facilitar a identificação das fases pelo equipamento.

A área abaixo do difratograma, em percentual, corresponde ao teor de fase amorfa. Esta verificação, bem como a identificação das fases formadas, foi feita com o software X'PERT Highscore Plus.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e suas discussões serão apresentados nesta seção, sendo, inicialmente, os equivalentes às matérias-primas (seção 4.1) e, posteriormente, os referentes às espumas produzidas (seção 4.2).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas (vidros de diferentes colorações, cascas de arroz e conchas de ostras) foram caracterizadas por meio de análises química e química aproximada (seção 4.1.1), térmicas (4.1.2) e granulométrica (4.1.3), estando estes resultados, com suas considerações, apresentados a seguir.

4.1.1 Análises química e química aproximada

A Tabela 4 mostra os resultados das análises químicas referentes aos vidros de garrafas claras (VGC), vidros de garrafas verdes (VGV) e dos vidros de garrafas marrons (VGM) e das conchas de ostras (CO).

Tabela 4 – Análise química dos vidros de garrafas claras (VGC), verdes (VGV) e marrons (VGM) e das conchas de ostras (CO) usadas como matérias-primas.

Óxidos constituintes (% massa)	Matérias-primas			
	VGC	VGV	VGM	CO
SiO₂	71,20	68,30	67,10	0,64
Al₂O₃	2,17	2,07	1,97	0,05
Fe₂O₃	0,10	0,41	0,83	0,03
CaO	9,64	8,94	9,55	53,7
K₂O	0,02	0,44	0,30	0,04
MgO	-	1,80	0,65	0,94
Na₂O	16,82	17,95	19,58	-
P₂O₅	0,02	0,01	0,01	0,03
TiO₂	0,04	0,06	0,03	-
Perda ao fogo	-	-	-	44,57

É possível observar, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, que os constituintes principais dos vidros de garrafas são os óxidos de silício, cálcio e sódio, com outros óxidos em menores quantidades. As amostras contém alumina em proporções entre 1,97 e 2,17%. Este óxido atua como estabilizador de estrutura vítrea (evitando a devitrificação), aumentando a resistência química. Os elementos cromóforos, como óxido de titânio e óxido de ferro aumentam significativamente a partir de 0,04 a 0,06%, entre VGC e VGM, e a partir de 0,10 a 0,83%, respectivamente. Estas composições químicas são típicas de vidros sódico-cálcicos usados, por exemplo, em janelas e embalagens (NAVARRO, 2003).

As conchas de ostras, por outro lado, são caracterizadas pelo elevado teor de CaO (53,7%), o que indica a presença de carbonato de cálcio com elevado grau de pureza (o carbonato de cálcio puro contém 56% de CaO) (DA LUZ; LINS, 2008). A elevada perda ao fogo (~ 45%), proveniente da saída de CO₂ resultante da decomposição do carbonato de cálcio presente nas CO, constitui, também, elevada parcela da análise química.

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise química aproximada das CA utilizadas, bem como os resultados encontrados na literatura obtidos através dos mesmos procedimentos normatizados.

Tabela 5 – Análise química aproximada da casca de arroz (CA) e comparativamente resultados encontrados na literatura.

Referências	CA ¹	Kok; Özgür (2013)	Mhilu (2014)	García <i>et al.</i> (2012)
Componente	Quantidade (%)			
Umidade	10,35 ± 0,45	2,4	8,8	7,27 ± 0,08
Sólidos Voláteis	62,73 ± 0,62	64,1	59,2	73 ± 2
Teor de Cinzas	18,48 ± 1,30	11,1	26,2	13,7 ± 0,4
Teor de Carbono Fixo	18,80 ± 0,94	22,4	14,6	13,3

Fontes: ¹ a autora, Kok e Özgür (2013); Mhilu (2014) e García *et al.* (2012).

Conforme observado na Tabela 5, apesar de baixo, aproximadamente 10%, o valor de umidade encontrado nas amostras de CA, é consideravelmente mais elevado do que aquele encontrado nas referências bibliográficas, provavelmente obtido devido umidade relativa do ar média anual de 85% (PANDOLFO *et al.*, 2002).

A fração inicial que entra em combustão, chamada de sólidos voláteis, corresponde a aproximadamente 63% das cascas de arroz. O teor de carbono fixo verificado na CA corresponde a 19%.

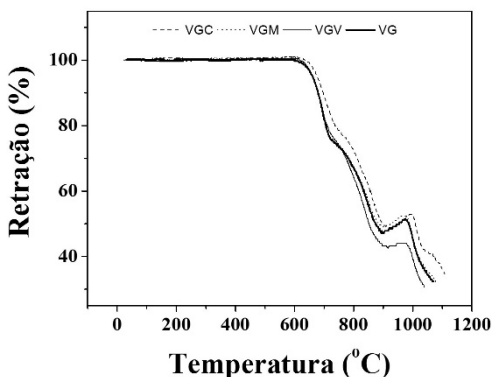
Após a combustão da casca de arroz, o material remanescente corresponde ao teor de cinzas, que para a CA analisada apresentou valor de 19%. A cinza da casca de arroz apresenta composição química predominantemente formada por sílica (teor aproximado de 85%), uma pequena fração de óxidos alcalinos (aproximadamente 2%) e também uma perda ao fogo de 12%, conforme indicações bibliográficas (VÁSQUEZ, 2013).

Os resultados obtidos com as CA utilizadas neste trabalho são bastante semelhantes aos encontrados nas referências citadas.

4.1.2 Análises térmicas

A Figura 12 apresenta os resultados das dilatométricas óticas (curvas de retração térmica) dos pós de vidro (individuais VGC, VGV e VGM e a mistura, em iguais proporções, das três colorações VG).

Figura 12 – Curvas de retração em função da temperatura obtidas por dilatométrica ótica dos vidros de garrafas claras (VGC), verdes (VGV) e marrons (VGM) e a mistura dos três tipos (VG).

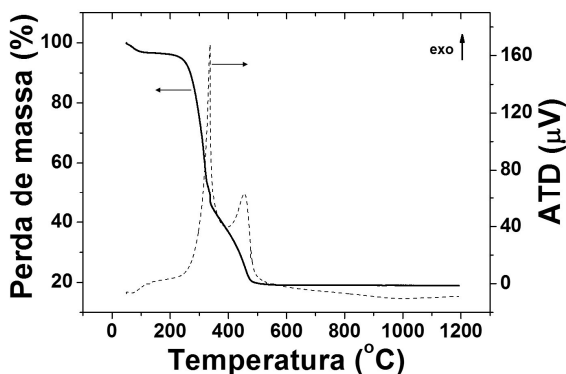


Até a temperatura aproximada de 550 °C, conforme observado na Figura 12, as amostras analisadas não apresentaram variação dimensional. O processo de densificação (em termos de retração linear) dos VG, ocorre com uma taxa mais elevada entre 550 e 600 °C, prosseguindo com uma taxa mais lenta até 900 °C. A partir desta temperatura inicia-se a expansão, consequência de sua fusão (950 °C), em bom acordo com a literatura (NAVARRO, 2003).

A partir desta análise, verifica-se que o comportamento dilatométrico das amostras de vidros coloridos e da mistura é semelhante, ou seja, a utilização de garrafas com apenas uma das colorações proporcionaria resultados semelhantes. Contudo, como os materiais isolantes térmicos, de maneira geral, não apresentam requisitos quanto à sua estética e visando promover maior disponibilidade (maior abundância de matéria-prima) das amostras de garrafas de vidro, foi utilizada a mistura em iguais proporções (VG).

A Figura 13 apresenta as análises térmicas diferencial e gravimétrica da casca de arroz utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 13 – Análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) da casca de arroz (CA) utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Pode-se observar, a partir da análise térmica diferencial da CA (Figura 13), que ocorrem dois eventos exotérmicos, com máximos em 336 °C e 455 °C, os quais representam a degradação térmica das frações de celulose, hemicelulose e lignina, no primeiro pico, e do carbono fixo no segundo pico. Estes resultados são semelhantes ao comportamento da CA reportado na literatura (ARORA; KUMAR; DUBEY, 2009).

A CA apresenta três estágios de degradação térmica, conforme observado em sua ATG apresentada na Figura 13, sendo o primeiro estágio até 200 °C, relacionado com a perda de umidade (perda de massa de aproximadamente 4%); o segundo de 200 até 500 °C, relacionado à decomposição dos materiais orgânicos, como hemicelulose, celulose e lignina, com maior perda mássica (aproximadamente 77%) e o terceiro, acima de 500 °C, correspondendo à decomposição de parte da lignina que ainda não havia sido decomposta (aproximadamente 4%).

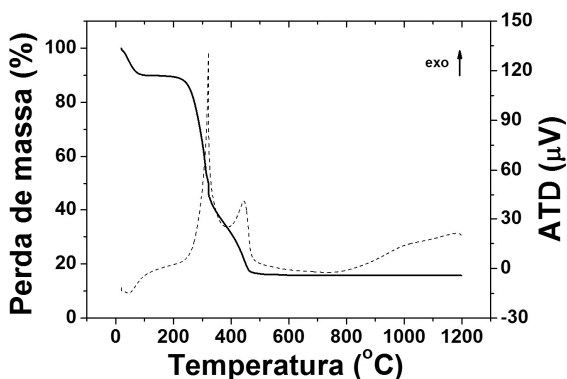
O valor final da massa da CA observado na Figura 12 é de 20%, valor condizente com o resultado da análise química aproximada correspondente ao teor de carbono fixo, verificado na Tabela 5. Contudo, conforme comportamento verificado nas Figuras 2 e 13, a CA não apresenta o pico de expansão do carbono na faixa de temperatura entre 650 e 1000 °C, o que poderia ser interpretado como o fato de que a fração de carbono na CA não é significativa de modo a ser a responsável pela expansão da espuma. Apesar deste fato, testes preliminares comprovaram a existência de expansão significativa em formulações com CA como agente porogênico. A hipótese levantada é de que a amostra utilizada em tal análise térmica é pequena e o equipamento não possui sensibilidade suficiente para apresentar tal pico característico.

Por este motivo, foram feitas análises térmicas diferenciais e gravimétrica da CA utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, maior utilização de massa da amostra para o ensaio, além de compactar o pó de CA dentro do cadinho para dificultar a saída dos gases de modo a intensificar o sinal de leitura do equipamento. A Figura 14 ilustra o novo resultando verificado, ressaltando que as demais condições de ensaio foram as mesmas descritas no item 3.3.2.

A variação de massa da CA ensaiada sob estas novas condições, conforme verificada na ATG da Figura 14, é bastante semelhante à variação observada na Figura 13. Sob estas novas condições, a CA também apresentou três estágios de degradação térmica, com as mesmas justificativas de perdas mássicas: o primeiro estágio até 200 °C (perda de 11% de massa); o segundo de 200 até 500 °C (aproximadamente 73%) e o terceiro acima de 500 °C (2% de perda de massa)

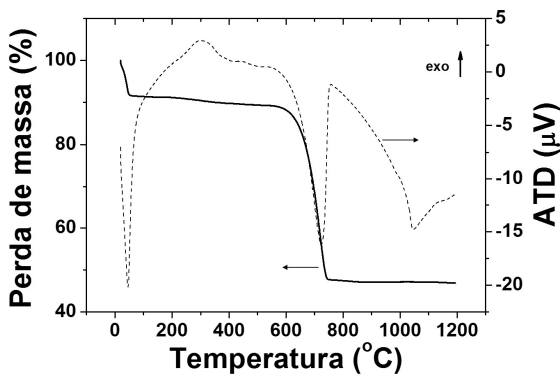
Contudo, sob estas novas condições, além dos picos exotérmicos a 300 (combustão dos orgânicos) e 425 °C (TCF), foi possível verificar na ATD da Figura 14 a formação de um pico exotérmico a aproximadamente 1000 °C, característica da expansão do carbono, conforme discutido na Figura 2. Este fato confirma as hipóteses levantadas na análise da Figura 13, além de confirmar que o carbono presente na CA é o responsável por promover a expansão das espumas vítreas.

Figura 14 – Análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) da casca de arroz (CA) utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min.



A Figura 15 apresenta as análises térmicas diferencial e gravimétrica das conchas de ostras (CO).

Figura 15 – Análises térmicas diferencial (DSC) e gravimétrica (TG) das conchas de ostras (CO).



O comportamento térmico das CO (Figura 15), tanto em relação à perda de massa (~ 50%), quanto ao intervalo em que esta ocorre, com um pico endotérmico característico, é semelhante ao comportamento térmico apresentado pelo CaCO_3 (Figura 3). A maior perda mássica está relacionada à decomposição do carbonato presente no agente porogênico alternativo em CaO e CO_2 .

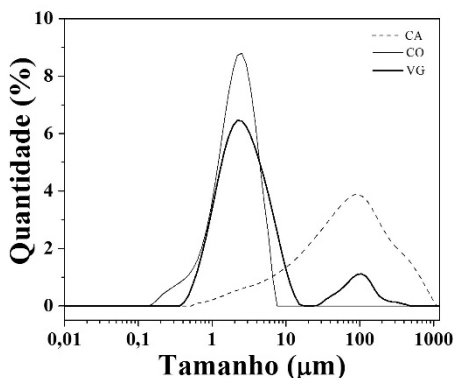
A semelhança entre o comportamento do CaCO_3 e das CO indica a possibilidade de substituição do agente porogênico por um alternativo, visto que as conchas são fontes ricas em carbonato de cálcio, utilizadas em diversos processos (YOON *et al.*, 2003; YANG; YI; LEEM, 2005; LUO *et al.*, 2013).

Como a perda mássica, tanto das CO quanto do CaCO_3 , ocorre na faixa de temperatura onde o vidro já se encontra em avançado estado de densificação, os gases originados nesta decomposição ficarão presos na matriz vítrea, originando expansão e, conseqüentemente, porosidade. Este comportamento é o responsável pela porosidade gerada nas espumas vítreas obtidas com CO como agente porogênico.

4.1.3 Análise granulométrica e densidade real dos pós

Após a moagem secundária e homogeneização das amostras de vidro, conchas de ostras e cascas de arroz, estas matérias-primas foram caracterizadas quanto à sua granulometria. A Figura 16 apresenta as curvas de distribuição granulométrica das amostras de vidros (VG), cascas de arroz (CA) e conchas de ostras (CO).

Figura 16 – Distribuição granulométrica das amostras de VG, CA e CO.



Os VG moídos apresentaram uma distribuição bimodal de tamanho de partícula, com valores entre $d_{10} = 1,1 \mu\text{m}$ (ou seja 10% das amostras é menor do que $1,1 \mu\text{m}$), $d_{50} = 2,3 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 15 \mu\text{m}$, conforme mostrado na Figura 16. As CA moídas apresentaram uma distribuição monomodal bastante aberta, conforme ilustrado na Figura 16, com tamanhos de partícula entre $d_{10} = 7,5 \mu\text{m}$, $d_{50} = 71 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 358 \mu\text{m}$.

As CO moídas apresentaram uma distribuição monomodal estreita de tamanho de partícula, de acordo com a Figura 16, com valores entre $d_{10} = 0,82 \mu\text{m}$, $d_{50} = 2,3 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 4,6 \mu\text{m}$.

Apesar do peneiramento prévio, a amostra de CA apresentou d_{50} acima de $45 \mu\text{m}$ e este comportamento é resultado do formato alongado das CA, que apresentam razão de aspecto ou fator de forma (relação entre o comprimento e a largura) médio de $(11,0 \text{ mm} / 1,8 \text{ mm} = 6,1)$, conforme observado na Figura 7a. A fibrosidade das CA foi o provável fator que não permitiu o arredondamento dos pós de CA através dos mecanismos de choque e o atrito, na tipologia de moinho utilizada (RING, 1996).

Os valores de densidade real dos pós moídos obtidos por picnometria foram de $2,50 \text{ g/cm}^3$ para VG, $1,54 \text{ g/cm}^3$ para CA e $2,63 \text{ g/cm}^3$ para CO.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS PRODUZIDAS

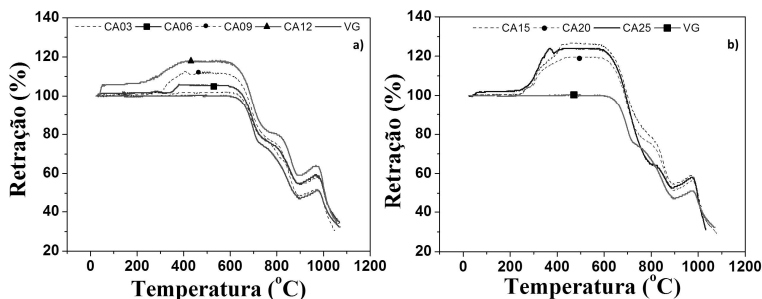
Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações referentes às formulações estudadas: análises térmicas (4.2.1), porosidade (4.2.2), análises morfológicas (4.2.3), condutividade térmica (4.2.4) e resistência mecânica à compressão (4.2.5), juntamente com um comparativo de resultados de pesquisas semelhantes.

4.2.1 Análises térmicas

A Figura 17 mostra curvas de retração linear obtidas por dilatometria ótica das formulações contendo diferentes teores de CA e VG, conforme descrição da Tabela 3.

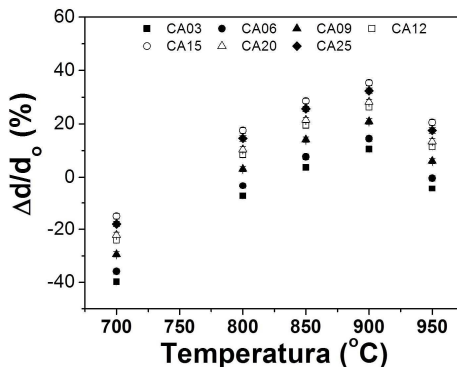
A partir da Figura 17, é possível observar que, à medida que a quantidade de CA aumentou de 3 para 15%, a expansão aumentou continuamente. Conforme discutido anteriormente, a expansão do carbono inserido na formulação através da casca de arroz é a responsável pela expansão das espumas vítreas. Para teores de CA acima de 15%, as espumas apresentaram diminuição da expansão. Contudo, a expansão das amostras só é vista no intervalo de temperatura até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com retração contínua até aproximadamente $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre novamente uma expansão, com posterior retração característica da fusão do vidro.

Figura 17 – Curvas de retração linear em função da temperatura obtidas por dilatometria ótica das formulações contendo diferentes teores de CA (3 a 25%) e VG (97 a 75%).



Devido à baixa intensidade da reação de degradação térmica das CA, a amostra utilizada na dilatometria ótica não foi eficiente na retenção dos gases gerados (a amostra é muito pequena). Contudo, testes laboratoriais preliminares realizados utilizando amostras em forma de discos com maiores dimensões (30 mm x 10 mm) apresentaram expansão em temperaturas acima de 600 °C. Portanto, com base no resultado da dilatometria ótica e nas medições geométricas das amostras, foi possível relacionar a retração diametral (diâmetros após prensagem e queima) em função da temperatura de queima das espumas de CA estudadas, com resultado apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Retração diametral versus temperatura de queima das formulações contendo diferentes teores de CA (3 a 25%) e VG (97 a 75%) queimadas a diferentes temperaturas (de 700 a 950 °C) com patamar de 60 min.

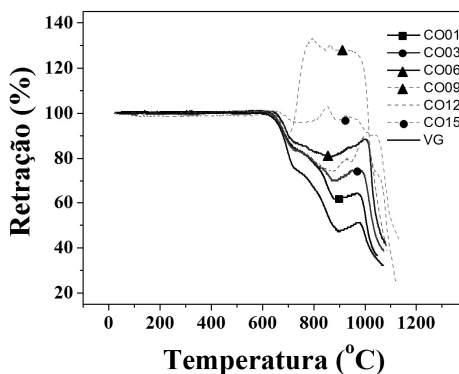


Pela análise da Figura 18, verifica-se que as espumas apresentam expansão continuamente até a temperatura de 900 °C, com posterior retração, devido à proximidade da temperatura de fusão. Assim como verificado na Figura 17, a formulação com 15% de CA apresentou a maior expansão.

Com estes resultados, verifica-se que a composição com 85% de vidro de garrafa e 15% de cascas de arroz apresentou a melhor relação entre as quantidades de matérias-primas e expansão resultante, sendo esta composição selecionada para os testes subsequentes.

A Figura 19 apresenta as curvas de retração térmica linear obtidas por dilatometria ótica das formulações contendo diferentes teores de CO e VG, conforme descrição da Tabela 2.

Figura 19 – Curvas de retração térmica linear obtidas por dilatometria ótica das formulações contendo diferentes teores de CO (1 a 15%) e VG (99 a 85%).



Conforme pode ser visto na Figura 19, a retração das formulações começa entre 600 e 650 °C, com gradual aumento da expansão entre 800 e 900 °C, para todas as amostras. É também observado que, com o aumento de 1 para 9% de CO, a expansão aumenta continuamente.

Contudo, para maiores quantidades, a expansão das formulações diminui como resultado provável do aumento excessivo de gases gerados, aumentando a pressão interna e consequentemente rompendo as paredes da estrutura porosa. Esta ruptura permite o escape dos gases gerados, com consequente densificação das amostras.

A decomposição do carbonato de cálcio promove a geração de gases que, na faixa de temperatura entre 800 e 1000 °C, ficam retido na matriz vítrea, devido à viscosidade adequada para promover este aprisionamento dos gases, promovendo a geração da porosidade nas espumas, conforme discutido previamente.

Este resultado indica que a composição com 91% de vidro de garrafa e 9% de conchas de ostra apresentou a melhor relação entre a quantidade de matéria-prima e expansão resultante, sendo esta a escolhida para os testes subsequentes.

4.2.2 Porosidade

A Tabela 6 apresenta a influência da temperatura de queima e do tempo de patamar na porosidade das espumas com 15% de CA.

Tabela 6 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre a porosidade das espumas contendo 85% de VG e 15% de CA.

Tempo de patamar (min)	Temperatura de queima (°C)				
	700	800	850	900	950
	Porosidade, ε (%)				
30	20,3	76,1	79,6	80,2	83,5
	$\pm 2,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$	$\pm 0,7$
60	30,1	80,6	81,3	82,3	78,8
	$\pm 1,4$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$
90	48,2	79,7	81,9	83,5	81,5
	$\pm 0,7$	$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$
120	47,6	78,7	82,9	84,3	82,2
	$\pm 2,0$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 1,0$

A Tabela 6 mostra que a porosidade das espumas vítreas com 15% de CA e 85% de VG aumenta rapidamente entre 700 e 800 °C, com menor taxa entre 800 e 900 °C, com uma tendência de ligeira diminuição entre 900 e 950 °C. Este resultado mostra que a porosidade é formada e intensificada acima de 800 °C, mesmo que a decomposição do agente porogênico já tenha ocorrido a esta temperatura, uma vez que a expansão da espuma é obtida majoritariamente pela expansão do carbono.

Esta densificação observada nas temperaturas mais elevadas está relacionada com a proximidade da temperatura de fusão, o que diminui a viscosidade do vidro resultando na perda da estrutura porosa devido à densificação por fluxo viscoso.

Em todas as temperaturas, o tempo de patamar também teve um efeito positivo sobre o aumento da porosidade e, de fato, o maior valor de porosidade obtido (~ 84%) corresponde a amostras queimadas a 900 °C durante 120 min e os mais baixos nas amostras queimadas a 700 °C durante 30 min.

A Tabela 7 apresenta a influência da temperatura de queima e do tempo de patamar na porosidade das amostras com 9% de CO onde verifica-se que a porosidade das espumas aumenta com menor taxa entre 800 e 900 °C, com tendência a pequenas oscilações entre 900 e 950 °C.

Tabela 7 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre a porosidade das espumas contendo 91% de VG e 9% de CO.

Tempo de patamar (min)	Temperatura de queima (°C)			
	800	850	900	950
	Porosidade, ϵ (%)			
30	83,1	85,3	86,5	85,9
	$\pm 0,3$	$\pm 0,8$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$
60	83,5	85,6	86,2	87,3
	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,8$	$\pm 0,3$
90	81,3	85,3	89,0	90,8
	$\pm 0,2$	$\pm 0,8$	$\pm 1,4$	$\pm 2,7$
120	84,8	85,8	86,9	86,4
	$\pm 0,6$	$\pm 0,3$	$\pm 0,6$	$\pm 0,1$

Pode-se observar, pelos resultados da Tabela 7, que o aumento do tempo de patamar em uma mesma temperatura, na maioria dos casos, promove aumento da porosidade para tempos de até 90 min, com diminuição acima deste. Isto indica que, provavelmente 90 min é o tempo necessário para que a reação do agente porogênico ocorra completamente. A permanência da espuma na temperatura de queima por mais tempo do que o necessário para a reação do agente porogênico leva à diminuição da porosidade devido à tendência de coalescimento das bolhas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As amostras queimadas na temperatura de 950 °C apresentaram densificação devido à proximidade com a temperatura de fusão, o que diminui a viscosidade do vidro, facilitando a saída dos gases gerados, causando retração e assim uma densificação por fluxo viscoso.

Sabendo-se que as espumas vítreas comerciais apresentam valores de porosidade entre 85 e 95% (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005), os resultados obtidos com as espumas vítreas obtidas com CO (com exceção das amostras queimadas a 800 °C) apresentaram-se neste intervalo. Já para as espumas com CA, as queimadas a 900 °C foram as que mais se aproximaram deste intervalo, porém, no geral (com exceção das espumas obtidas a 700 °C), os valores de porosidade obtidos foram elevados (adequados aos materiais isolantes térmicos).

Ressalta-se que os valores de porosidade obtidos nas espumas vítreas com CA e CO apresentaram-se maiores quando comparados às espumas obtidas sob condições semelhantes, ou outros sólidos celulares com CA ou composto de cálcio em sua formulação, conforme discussão realizada no item 2.1.2.

4.2.3 Análises morfológicas

A Tabela 8 apresenta os valores de diâmetro médio de poros das espumas com CA, verificando-se que o diâmetro médio dos poros aumenta até a temperatura de 900 °C, com diminuição a 950 °C, para um mesmo tempo de patamar. Este fato está associado à proximidade da temperatura de fusão, que promove diminuição da viscosidade e consequente eliminação das bolhas formadas.

Tabela 8 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre o diâmetro médio dos poros de espumas contendo 85% de VG e 15% de CA

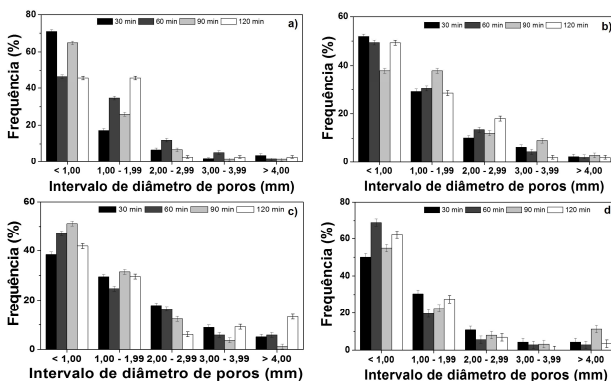
Temperatura de Queima (°C)	Tempo de patamar (min)			
	30	60	90	120
	Diâmetro médio dos poros (mm)			
800	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
850	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1
900	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,6 ± 0,2
950	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,2

De maneira geral, o comportamento da distribuição de poros das espumas com CA, conforme verificado na Tabela 8, manteve-se constante com o incremento do tempo de patamar, fato traduzido na constância do diâmetro médio de poros.

A partir da análise das Tabelas 6 e 8 verifica-se a tendência de aumento do diâmetro médio dos poros com o aumento da porosidade, uma vez que o aumento da quantidade de ar no interior da espuma é o responsável pelo aumento da porosidade e tal inserção é obtida a partir do aumento do número de poros ou de seus diâmetros.

A Figura 20 apresenta os histogramas das distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas obtidas com CA e queimas entre 800 e 950 °C, por diferentes tempos de patamar.

Figura 20 – Histograma das distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas com 15% de CA obtidas entre 800 e 950 °C.

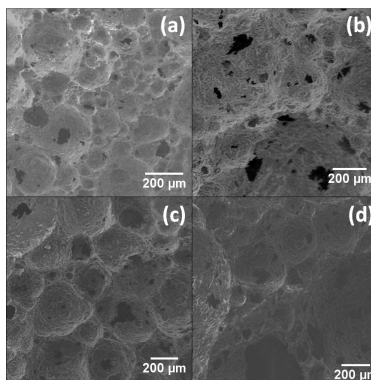


Percebe-se a partir da Figura 20 que as diferentes condições de queima promoveram histogramas semelhantes: as maiores frações da distribuição (aproximadamente 70%) correspondem a poros com diâmetros inferiores a 2 mm e a fração de poros com diâmetros superiores a 4 mm é pouco significativa (cerca de 6%). As queimas que promoveram a maior fração de poros com diâmetros superiores a 4 mm (aproximadamente 8%) foram as queimas a 900 °C.

É possível observar, a partir destes resultados, que as espumas vítreas com CA apresentam macroporosidade (diâmetros de poros acima de 50 nm), com uma distribuição de tamanhos relativamente bem delineados entre poros pequenos e poros grandes. A variação da distribuição de tamanho de poros das espumas vítreas em função dos parâmetros de queima evidencia o coalescimento dos poros na etapa de formação de espuma (COLOMBO, 2006; SOUSA *et al.*, 2006).

A Figura 21 mostra micrografias (MEV) com ampliação de 100x das espumas vítreas obtidas com CA queimadas a 900 °C por diferentes tempos de patamar, onde são verificados macroporos (porosidade predominantemente fechada) distribuídos sem fissuras na matriz vítrea.

Figura 21 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas com 15% de CA queimadas a 900 °C por: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min e d) 120 min.



Estes resultados evidenciam a possibilidade de obtenção de espumas vítreas com diâmetro médio de poros de 1,75 mm a partir de pós de CA com d_{50} de 71,0 μm como agente porogênico.

A Tabela 9 apresenta os valores de diâmetro médio de poros das espumas vítreas com CO queimadas em diferentes condições, verificando-se que os valores aumentam continuamente até 950 °C, para um mesmo tempo de patamar.

Tabela 9 – Efeito da temperatura de queima e do tempo de patamar sobre o diâmetro médio de poros das espumas contendo 91% de VG e 9% de CO.

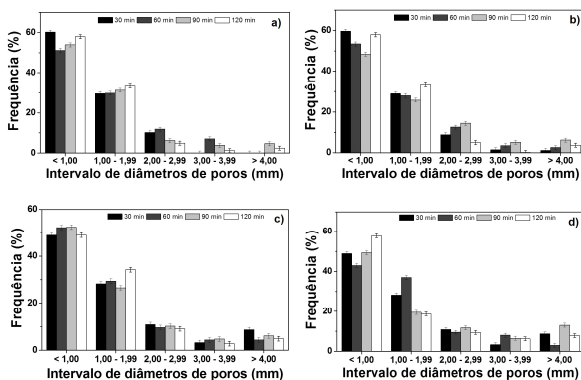
Temperatura de Queima (°C)	Tempo de patamar (min)			
	30	60	90	120
	Diâmetro médio dos poros (mm)			
800	1,2 \pm 0,1	1,6 \pm 0,1	1,6 \pm 0,1	1,4 \pm 0,1
850	1,3 \pm 0,1	1,6 \pm 0,0	2,0 \pm 0,1	1,5 \pm 0,1
900	1,7 \pm 0,5	1,8 \pm 0,6	2,3 \pm 0,8	1,7 \pm 0,5
950	2,2 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1	2,9 \pm 0,1	2,2 \pm 0,1

Para uma mesma temperatura de queima, verifica-se, a partir da Tabela 9, que os diâmetros médios aumentam até 90 min, com posterior diminuição a 120 min. Este fato comprova que o tempo ideal de reação do porogênico é de 90 min, sendo que maiores tempos de patamar promovem a diminuição da porosidade, conforme mencionado na literatura (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005) e verificado na Tabela 7.

A partir da análise das Tabelas 7 e 9 verifica-se a mesma tendência apresentada pelas espumas com CA, ou seja, aumento da porosidade com o aumento do diâmetro médio dos poros.

A Figura 22 apresentam os histogramas das distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas obtidas com CO e queimas entre 800 e 950 °C, por diferentes tempos de patamar.

Figura 22 – Histograma das distribuições de tamanho de poros das espumas vítreas com 9% de CO obtidas entre 800 e 950 °C.

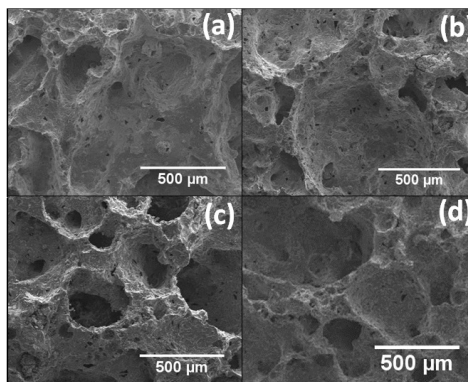


Percebe-se, a partir da Figura 22, que a distribuição de tamanhos de poros apresentadas pelas espumas com CO é o mesmo das espumas com CA: a maior fração de poros (em média 70%) possuem diâmetros inferiores a 2 mm e há baixa fração (aproximadamente 6%) de poros com diâmetros superiores a 4 mm. Este comportamento independe da temperatura ou do patamar de queima. A principal diferença é o fato de que as queimas que promoveram as maiores frações de diâmetros superiores a 4 mm (aproximadamente 8%) foram aquelas que ocorreram a 950 °C.

Os resultados obtidos indicam que todas as espumas vítreas obtidas com CO, nas diferentes condições de queima caracterizadas, apresentaram macroporos (poros com diâmetros superiores a 50 nm). A similaridade de tamanho dos pós de CO e VG, bem como de suas densidades reais, promoveu homogeneidade na distribuição de poros na matriz de vidro (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).

A Figura 23 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 50x das amostras de CO queimadas a 900 °C. Verificam-se os macroporos distribuídos na matriz de vidro das espumas vítreas, com porosidade predominantemente fechada, sem a presença de fissuras.

Figura 23 – Micrografias (MEV) de espumas vítreas com 9% de CO queimadas a 900 °C por: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min e d) 120 min.



Os resultados obtidos apresentam a possibilidade de obtenção de espumas vítreas com diâmetro médio de poros de 1,8 mm a partir de pós de CO com d_{50} de 2,3 µm como agente porogênico. A decomposição do carbonato das CO gerando gases, que ficam aprisionados na estrutura vítrea e depois expandem, associada à expansão característica do VG na faixa de temperatura trabalhada são os fatores responsáveis pela formação desta porosidade.

Comparando-se a distribuição dos poros das espumas vítreas obtidas com os dois agentes porogênicos estudados, verifica-se que as espumas obtidas com CA apresentaram menor homogeneidade, ou seja, regiões com poros predominantemente pequenos e regiões com poros predominantemente grandes.

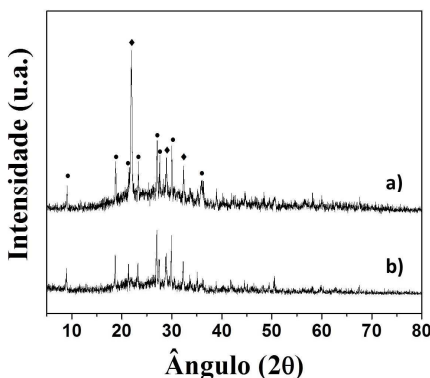
A não similaridade dos tamanhos iniciais dos pós e das densidades reais (verificados entre os pós de VG e CA) são os responsáveis pela falta de homogeneidade na distribuição dos poros das espumas obtidas com o agente porogênico CA (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; BERNARDES, 2006).

Todas as espumas obtidas apresentaram em média 75% dos poros inferiores a 2 mm e poucos poros acima de 4 mm (máximo de 8%) fato que condiciona algumas propriedades, como, por exemplo, a condutividade térmica, que apresenta contribuição não significativa da convecção e da radiação em sólidos celulares com esta condição (GREEN; COLOMBO, 2003; COLLISHAW; EVANS, 1994).

4.2.4 Análise estrutural

A Figura 24 apresenta o difratograma do pó das espumas vítreas obtidas com 15% de CA (a) e 9% de CO (b), queimadas a 900 °C com um patamar de 90 min.

Figura 24 – Difratograma das espumas vítreas queimadas a 900 °C por 90 min de patamar: a) espuma vítrea com 15% de CA e b) espuma vítrea com 9% de CO, onde • corresponde a fase silicato sódico-cálcico e ♦ corresponde a fase cristobalita.



A partir da análise da Figura 24, verifica-se a presença de duas fases cristalinas, a cristobalita (identificada como ♦, JCPDS-01.076-0939) e o silicato sódico-cálcico (identificado como •, JCPDS-00.023-0671).

A cristobalita é uma das fases polimórficas do quartzo, sendo usualmente verificada em vidros soda-cal que sofreram devitrificação. A mudança das fases polimórficas cristobalita- α e cristobalita- β ocorre aproximadamente a 200 °C. Esta transformação é acompanhada por elevada mudança de volume, o que pode comprometer a resistência mecânica devido à possível formação de trincas durante o resfriamento. A estrutura cristalina da cristobalita é formada por tetraedros de sílica, onde cada átomo de silício (localizado no centro do tetraedro) está ligado a quatro átomos de oxigênio (localizados nos vértices do tetraedro) (CALLISTER, 2011; TAURINO *et al.*, 2014). Apesar da tendência de formação de trincas devido à presença de tal fase cristalina, não foram observadas fissuras em nenhuma das espumas vítreas obtidas, conforme verificado nas Figuras 21 e 23.

O silicato sódico cálcico é outra das principais fases cristalinas obtidas com a devitrificação dos vidros soda-cal. Tal fase é usualmente nucleada heterogeneamente e o crescimento dos cristais cresce paralelamente à superfície, tornando-se volumétrico. Esta fase é bastante desejada em componentes óticos, pois sua estrutura cristalina triclinica promove o direcionamento dos raios de luz (difusor ótico), resultando em propriedades óticas interessantes (KNOWLES; THOMPSON, 2014).

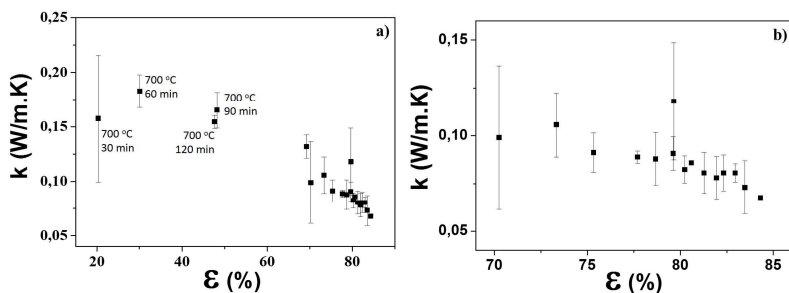
Os significativos teores de CaO (aproximadamente 10%) presentes nos vidros utilizados como matéria-prima, conforme verificado na Tabela 2, favorecem a cristalização verificada na Figura- (TAURINO *et al.*, 2014).

As duas espumas analisadas apresentaram teores de fase amorfa de 50%, o que indica significativa cristalização das espumas. A principal diferença entre as duas espumas analisadas corresponde a intensidade dos picos, uma vez as fases cristalinas observadas são as mesmas. A espuma obtida com CA como agente porogênico (Figura 24a) apresentou picos de cristalização mais intensos do que a espuma obtida com CO (Figura 24b).

4.2.5 Condutividade térmica

A Figura 25 apresenta a dependência da condutividade térmica em relação à porosidade das amostras com 15% de CA queimadas em diferentes condições: a) temperaturas entre 700 e 950 °C e tempos de patamar entre 30 a 120 min e b) temperaturas entre 800 e 950 °C e patamares entre 30 e 120 min.

Figura 25 – Efeito da porosidade sobre a condutividade térmica das amostras contendo 85% de VG e 15% de CA: a) espumas vítreas queimadas entre 700 e 950 °C por diferentes patamares e b) espumas vítreas queimadas entre 800 e 950 °C por diferentes patamares.



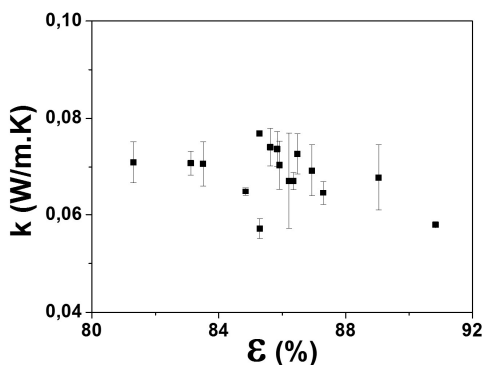
A condutividade térmica de um vidro sódico-cálcico, sem porosidade, é de 1 W/m.K (CALLISTER, 2011) e, como mostrado na Figura 25, esta diminui drasticamente a partir deste valor para valores entre 0,154 e 0,183 W/m.K para amostras queimadas a 700 °C e porosidades entre 20 e 48%. Subsequentemente, com o aumento da porosidade para valores máximos de 84%, a condutividade térmica atingiu valores mínimos da ordem de 0,068 W/m.K.

Ao analisar especificamente, todos os valores de porosidade e condutividade térmica verificados em espumas vítreas queimadas a diferentes temperaturas e para diferentes tempos de queima, verificou-se que os menores valores de condutividade térmica média (de 0,068 a 0,091 W/m.K) foram obtidos para amostras queimadas até 900 °C.

O tempo de patamar não influenciou significativamente nos resultados de condutividade térmica obtidos. No entanto, a temperatura de queima tem um efeito importante, uma vez que promoveu aumento na porosidade e na variação de tamanho de poro, conforme verificado nas Tabelas 6 e 8. De fato, as espumas com menores porosidades são aquelas queimadas a 700 °C, que mostraram, por isso, valores de condutividade térmica mais elevados.

A Figura 26 apresenta a dependência da condutividade térmica em relação à porosidade das amostras com 9% de CO queimadas em diferentes temperaturas (entre 800 a 950 °C) com diferentes tempos de patamar (entre 30 a 120 min).

Figura 26 – Efeito da porosidade na condutividade térmica das amostras contendo 91% de VG e 9% de CO.



Como mostrado na Figura 26, a adição de 9% de CO no vidro, promove porosidades entre 81 e 91% tal que a condutividade térmica resultante variou entre 0,057 e 0,077 W/m.K. A temperatura possui maior influência na porosidade e, conseqüentemente, na condutividade térmica do que o tempo de patamar, fato observado nas Tabela 7 e 9.

Considerando que os valores de condutividade térmica das espumas vítreas comerciais encontram-se entre 0,04 e 0,08 W/m.K (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005), todos os resultados das espumas com CO estão inseridos neste intervalo. Para as espumas com CA, as amostras queimadas a 700 °C com diferentes tempos de patamar, a 800 °C com 30, 90 e 120 min, a 850 °C com 30 min e as queimadas a 950 °C apresentaram valores superiores aqueles das espumas vítreas comerciais, porém são ainda considerados valores de condutividade térmica adequados para promover o isolamento térmico.

Como todas as espumas vítreas obtidas apresentaram pouca quantidade de poros com diâmetros superiores a 4 mm, as contribuições da convecção e radiação na condutividade térmica não são significativas (GREEN; COLOMBO, 2003; COLLISHAW; EVANS, 1994).

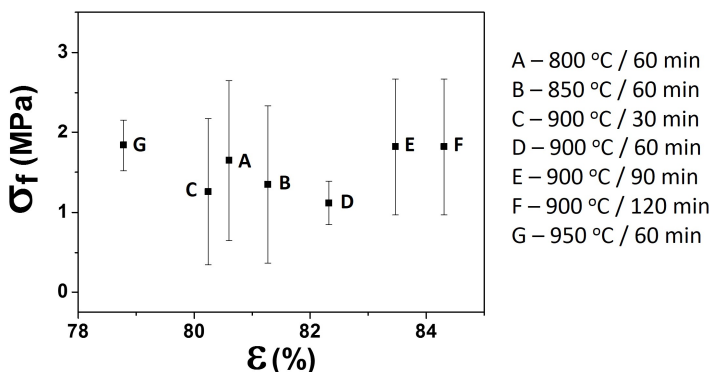
Além das características da estrutura porosa, as fases cristalinas obtidas durante os tratamentos térmicos também apresentam influências sobre os valores de condutividade térmica apresentado pelos materiais (CALLISTER, 2011; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Contudo, a não quantificação das fases cristalinas presentes nas espumas vítreas obtidas sob diferentes condições de processamento não permite a análise real da influência de tais fases sobre a propriedade.

Assim, os resultados obtidos com as espumas vítreas produzidas com CA e CO apresentaram-se melhores quando comparados àqueles resultados para outras espumas conforme valores encontrados em trabalhos semelhantes, conforme discussão apresentada no item 2.1.2.

4.2.6 Resistência mecânica à compressão

A Figura 27 apresenta os valores médios de resistência mecânica das espumas vítreas contendo 15% de CA em função da porosidade, com indicação das condições de queima de cada espuma. Considerando-se a dispersão em torno dos valores médios, os valores de resistência mecânica apresentados na Figura 29 são praticamente constantes (variando entre $1,1 \pm 0,3$ e $1,8 \pm 0,8$ MPa) com variação da porosidade entre 78% e 84%.

Figura 27 – Efeito da porosidade na resistência mecânica das amostras contendo 85% de VG e 15% de CA.



Nas espumas com porosidades semelhantes, como as queimadas a 800 °C por 60 min (ponto A da Figura 27) e a 900 °C por 30 min (ponto C da Figura 27), pode-se perceber a influência do tamanho médio de poros na resistência mecânica, sendo que aquela com maior diâmetro médio (espuma obtida a 900 °C por 30 min) apresentou menor valor de resistência mecânica ($1,1 \pm 0,3$ MPa) em comparação à espuma queimada a 800 °C por 60 min ($1,7 \pm 1,0$ MPa). As Figuras 28 e 29 apresentam fotografias (com ampliação de 1,5x) das espumas correspondentes aos pontos A e C da Figura 27 (queimas a 800 °C por 30 min e 900 °C por 30 min), respectivamente.

Figura 28 – Fotografia da espuma de vidro com 15% de CA queimada a 800 °C por 60 min, com detalhe da microestrutura.

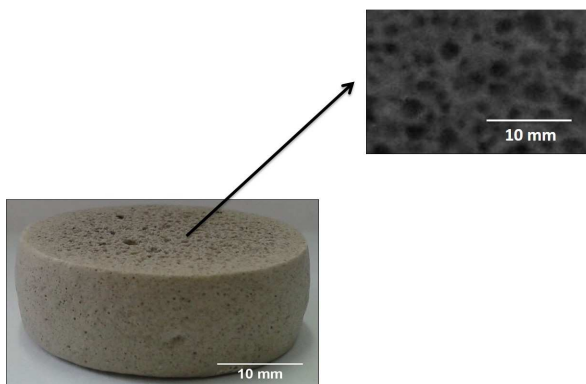
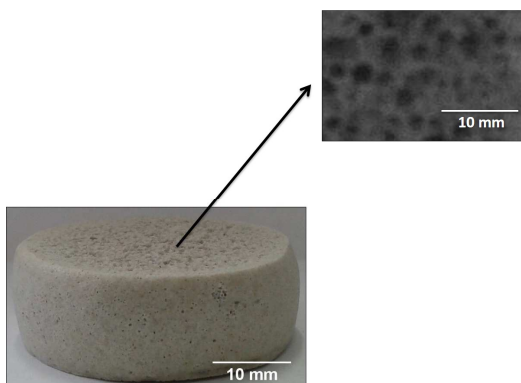


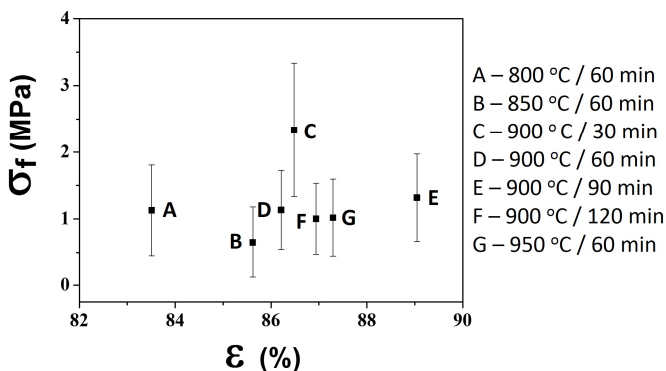
Figura 29 – Fotografia da espuma de vidro com 15% de CA queimada a 900 °C por 30 min, com detalhe da microestrutura.



A porosidade e diâmetro médio de poros são os principais parâmetros que influenciam a resistência mecânica à compressão de sólidos celulares tal que o comportamento mecânico apresentado pelas espumas vítreas caracterizadas neste trabalho está em bom acordo com a literatura (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A Figura 30 mostra o gráfico relacionando a resistência mecânica com a porosidade para amostras contendo 9% de CO e 91% de VG queimadas em diferentes temperaturas (800 a 950 °C) por diferentes tempos de patamar (30 a 120 min).

Figura 30 – Efeito da porosidade na resistência mecânica das amostras contendo 91% de VG e 9% de CO.



As espumas com 9% de CO apresentaram uma dispersão, para a resistência mecânica à compressão, em torno de 1,5 MPa, isto é, entre $0,7 \pm 0,5$ e $2,3 \pm 1,0$ MPa, enquanto a porosidade variou entre 83% e 90%, conforme mostrado na Figura 30.

Percebeu-se, assim, a influência do diâmetro médio de poros na resistência mecânica de espumas com porosidades semelhantes, que foram as obtidas com 900 °C por 30 min (ponto C da Figura 30) e 60 min (ponto D da Figura 30), conforme verificado na literatura (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). A espuma com menor diâmetro médio (900 °C por 30 min) apresentou maior resistência mecânica ($2,3 \pm 1,0$ MPa) quando comparada à espuma queimada a 900°C por 60 min ($1,1 \pm 0,6$ MPa).

Os maiores valores de resistência mecânica das espumas com CO estão relacionados à melhor distribuição de tamanho poros nestas espumas, associadas aos menores diâmetros médios de poros e formatos mais esféricos de seus poros.

As Figuras 31 e 32 apresentam fotografias (ampliação de 1,5x) das espumas com 9% de CO queimadas a 900 °C por 30 min (ponto C da Figura 30) e 900 °C por 60 min (ponto D da Figura 30), respectivamente, com detalhe de suas micrografias, evidenciando esta diferença de tamanho de poros mencionada anteriormente.

Figura 31 – Fotografia da espuma de vidro com 9% de CO queimada a 900 °C por 30 min, com detalhe da microestrutura.

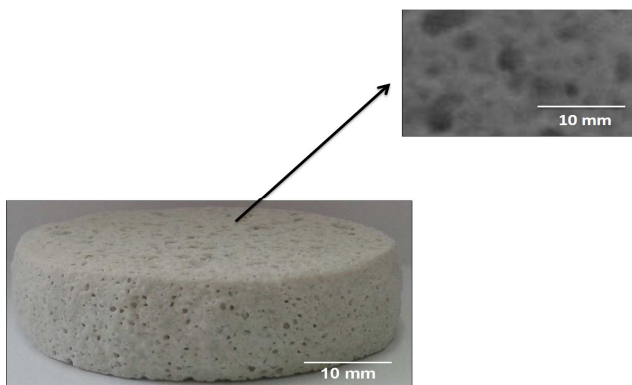
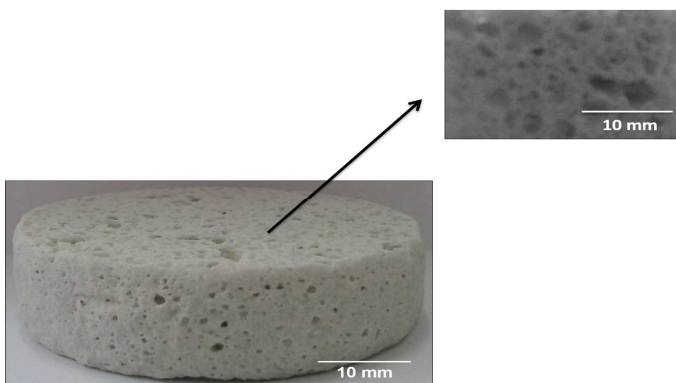


Figura 32 – Fotografia da espuma de vidro com 9% de CO queimada a 900 °C por 60 min, com detalhe da microestrutura.



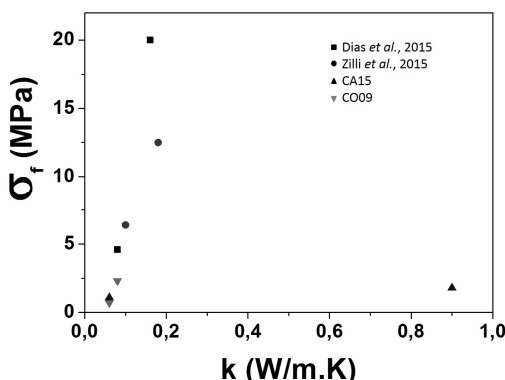
Os valores de resistência mecânica à compressão das espumas vítreas comerciais estão compreendidos entre 0,4 e 6,0 MPa (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Todos os valores obtidos tanto quanto com as espumas vítreas com CA quanto das espumas vítreas com CO, apesar de não serem tão elevados quanto os citados nos trabalhos semelhantes, conforme discussão apresentada no item 2.1.2, apresentaram-se satisfatórios.

Além da porosidade e da estrutura porosa, a fase cristalina também influencia na resistência mecânica, como, por exemplo, a fase cristobalita, de maneira geral, tende a diminuir a resistência mecânica dos materiais devido à tendência de formação de trincas (TAURINO *et al.*, 2014).

Nesta pesquisa não foi realizada uma quantificação das fases cristalinas obtidas nas espumas vítreas obtidas, por este motivo não é possível indicar qual a influência dos teores das fases cristobalita e silicato sódico-cálcico sobre os valores de resistência mecânica apresentados.

A Figura 33 apresenta os resultados gerais de resistência mecânica em função da condutividade térmica das espumas vítreas obtidas nesta dissertação, bem como aquelas obtidas nos trabalhos de Dias *et al.* (2015) e Zilli *et al.* (2015).

Figura 33 – Comparativo de resultados.



A partir da análise da Figura 33, verifica-se todos os resultados apresentados pelas espumas vítreas com 9% de CO (CO09) estão dentro dos limites comerciais desejados para a condutividade térmica (entre 0,04 e 0,08 W/m.K). Apenas alguns resultados apresentados pelas outras espumas vítreas estão dentro deste intervalo (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Considerando-se as disponibilidades estimadas das matérias-primas utilizadas em tais formulações de espumas vítreas (conforme apresentado no capítulo introdutório desta dissertação), verifica-se que as composições com CA e CO além de apresentarem melhores propriedades, também apresentam maior disponibilidade de matérias-primas, o que indica a possibilidade de produção em grande escala destas.

5 CONCLUSÃO

A escolha da CA e CO como agentes porogênicos está associada à expressiva geração destes resíduos na região de Santa Catarina originados das produções de arroz e de ostras. Os resultados das caracterizações térmicas e químicas evidenciaram a possibilidade de utilização destas matérias-primas para a obtenção de espumas vítreas.

A CA promove a introdução de carbono na formulação e este, em temperaturas entre 650 e 1000 °C apresenta expansão, o que resulta na expansão da espuma vítrea. A CO promove a introdução de carbonato de cálcio, que apresenta liberação de CO₂ devido à descarbonatação, sendo que tais gases ficam retidos na matriz vítrea (em temperaturas entre 800 e 1000 °C), resultando na expansão da espuma vítrea.

A partir das análises térmicas realizadas com as diferentes formulações percebeu-se que a formulação contendo 15% de cascas de arroz e 85% de vidros de garrafas e a formulação contendo 9% de conchas de ostras e 91% de vidros de garrafas apresentaram as melhores relações entre quantidades de matérias-primas e porosidade.

A formulação com 15% de CA caracterizada nas diferentes condições de queima apresentou porosidade entre 20 e 85%, condutividade térmica entre 0,068 e 0,154 W/m.K e resistência mecânica entre 1,1 e 1,8 MPa. De maneira geral, as formulações queimadas a 700 e 800 °C não apresentaram condições favoráveis a produção das espumas vítreas, fato associado à expansão inadequada dos gases originados na decomposição das cascas de arroz. As amostras queimadas acima de 850 °C, apresentaram, predominantemente, características bastante semelhantes às das espumas vítreas comerciais.

A formulação com 9% de CO caracterizada em condições otimizadas de temperatura e tempo apresentou porosidade entre 81 e 91%, condutividade térmica entre 0,057 e 0,077 W/m.K e resistência mecânica entre 0,7 e 2,3 MPa. As espumas queimadas a 800 °C, em todos os tempos, apresentaram valores de porosidade abaixo de 85%, característicos das espumas vítreas comerciais, fato associado à incompleta decomposição das conchas de ostras. Os resultados obtidos seriam semelhantes caso o agente porogênico fosse outra fonte de carbonato de cálcio, como por exemplo a casca de ovo.

Todas as espumas produzidas e estudadas apresentaram macroporosidade, poros predominantemente fechados, distribuídos sem fissuras na matriz vítrea. As fases cristalinas verificadas nas espumas com CA e nas espumas com CO foram a cristobalita e o silicato sódico-cálcio, fases usualmente encontradas na cristalização de vidros sódico-cálcicos.

Com exceção dos resultados de resistência mecânica à compressão, os resultados de porosidade e condutividade térmica apresentados pelas espumas vítreas obtidas a partir de CA e CO foram mais satisfatórios quando comparados com materiais semelhantes obtidos por processamento e/ou matérias-primas similares.

Enfim, os resultados obtidos indicam a possibilidade de obtenção de materiais com porosidade controlada a partir de matérias-primas alternativas, com aplicações onde o isolamento térmico e acústico e a não inflamabilidade são os principais requisitos técnicos.

A partir de todos os resultados obtidos nesta dissertação, as sugestões para trabalhos futuros são:

- Aumentar a pressão de compactação para dificultar a saída da CA nas formulações, de modo a intensificar a expansão;
- Aumentar a taxa de aquecimento utilizada (~ 50 °C/min) para que ocorra a selagem da superfície antes da decomposição total do porogênico, promovendo o aprisionamento dos gases e aumento da expansão devido à formação de promovendo um gradiente de temperatura nas peças;
- Avaliar a influência dos teores das fases cristalinas obtidas pelas diferentes condições de queima sobre as propriedades das espumas vítreas.

REFERÊNCIAS

ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Plano estadual de gestão integrada de resíduos sólidos**. Disponível em: <http://www.abes-dn.org.br/eventos/seminario_residuos_solidos/palestras/Region_PEGIR_S.pdf> Acesso em: abril, 2016.

ABIVIDRO – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. **Reciclagem de vidro no Brasil – Infográfico**. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br/reciclagem-abividro/reciclagem-no-brasil>>. Acesso em: setembro, 2014.

ALMEIDA, E.L.F.; FERRAZ, C.C.M.; SILVA, J.G.B.; LOSEKAN, L.; COLOMER, M.; QUEIROZ, R.P.; BICALHO, R.G. **Impactos econômicos da competitividade do gás natural. Relatório setorial: vidro**. Disponível em: <http://www.agenersa.rj.gov.br/agenersa_site/documentos/audi/rev_ceg3/cont_sindvidros2.pdf>. Acesso em: outubro, 2014.

ARORA, S.; KUMAR, M; DUBEY, G.P. Thermal decomposition kinetics of rice husk: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Journal of Energy Institute**, 82, p. 138-143, 2009.

ASSIS, O.B.G. O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração. **Cerâmica**, v. 52, p. 105-113, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

ASTM – Annual book of ASTM standards: **C 133 – 97**. Standard test method for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, 1997, 6 p.

_____. **D 3576 – 98**. Standard test method for cell size in rigid cellular plastics, 1998. 5 p.

_____. **E 871 – 82**. Standard test method moisture analysis of particulate wood fuels, 2006. 2 p.

_____. **E 872 – 82**. Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels, 2006. 3 p.

_____. **E 1755 – 01**. Standard test method for ash in biomass, 2007. 3 p.

_____. **E 1756 – 08**. Standard test method for determination of total solids in biomass, 2008. 3 p.

BERNARDES, L.J.L. A granulação de materiais. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 3, p. 17-22, 2006.

BERNARDO, E.; CEDRO, R.; FLOREAN, M.; HREGLISH, S. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. **Ceramics International**, v. 33, p. 963–968, 2007.

CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CANCIAM, C.A. Efeito da temperatura na viscosidade de alguns ésteres: predição da energia de ativação viscosa. **Exacta**, v. 5, n. 1, p. 83-97, 2012.

CHI, W.; JIANG, D.; HUANG, Z.; TAN, S. Sintering behavior of porous SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 30, p. 869-874, 2004.

CHINANN, R.K., FRANCIS, A.A.; WILL, J.; BERNARDO, E., BOCCACCINI, A.R. Review. Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 365, p. 63-74, 2013.

COLLISHAW, P.G., EVANS J.R.G. An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. **Journal of materials science**, v. 29, p. 486-498, 1994.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 364, p. 109-124, 2006.

DA LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

DIAS, G.M.V.; ARCARO, S.; CESCONETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Production and characterization of glass foams for thermal insulation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1777-1782, 2015.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. **Síntese anual da agricultura de Santa Catarina 2014/2015**. Disponível em: <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/publicacoes/Sintese_2015.pdf>. Acesso em: fevereiro, 2016.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro 2010**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO_MINERAL_2010.pdf>. Acesso: abril, 2016.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Crassostrea gigas. Cultured aquatic species information programme, 2015**. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Crassostrea_gigas/en>. Acesso em: agosto, 2015.

FERNANDES, H.R.; FERREIRA, D.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; BARBIERI, L.; FERREIRA, J.M.F. Environmental friendly management of CRT glass by foaming with waste egg shells, calcite or dolomite. **Ceramics International**, v. 40, p. 13371-13379, 2014.

GARCÍA, R; PIZARRO, C.; LAVÍN, A.G.; BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass waste for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249-258, 2012.

GIBSON, L.J., ASHBY, M.F. **Cellular solids: structure and properties**. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

GÖRHAN, G.; ŞİMŞEK, O. Porous clay bricks manufactured with rice husks. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 390–396, 2013.

GUTIERREZ, R.M.; DELVASTO, S. Impiego della lolla di riso nei laterizi. **Materiali Processi**, anno XXV, n.1, p. 1-3, 1995.

GREEN, D.J.; COLOMBO, P. Cellular ceramics: intriguing structures, novel properties, and innovative applications. **MRS Bulletin**, v. 28, p. 296–300, 2003.

HOLMAN, J.P. **Heat transfer**. 10th ed. Boston: McGraw-Hill, 1983.

IBGE – Instituto Brasileiro de Estatística e Geografia. **Produção Agrícola Nacional 2014**. Disponível em: <[http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Comentarios/lspa_201502comentarios.pdf](http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Comentarios/lspa_201502comentarios.pdf)>. Acesso em: março, 2016.

JUNKES, J.A.; DELLA, V.P.; ACCHAR, W.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Obtaining amorphous silica from acid-leached, calcined rice husk. **Industrial Ceramics**, v. 26, p. 11-15. 2006.

KOK, M.V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, 106, p. 739-743, 2013.

LIU, D.M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. **Ceramics International**, v. 23, p. 135-139, 1997.

LUO, H.; HUANG, G.; FU, X.; LIU, X.; ZHENG, D.; PENG, J.; ZHANG, K.; HUANG, B.; FAN, L.; CHEN, F.; SUN, X. Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined waste water at an estuary. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n.10, p. 2047 – 2055, 2013.

MHILU, C.F. Analysis of energy characteristics of rice and coffee husks blends. **ISRN Chemical Engineering**, 2014.

MME – Ministério de Minas e Energias. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos 2012**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/1865684/Anuario_Setor_Transformacao_Nao_Metalicos_2012_base_2011.pdf/0a0c955c-1144-480e-9470-e1ee00d0d19c>. Acesso em: dezembro, 2015.

MOHANTA, K.; KUMAR, A.; PARKASH, O.; KUMAR, D. Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 2401–2412, 2014.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N.; MUNSON, B.R.; DEWITT, D.P. **Introdução a engenharia de sistemas térmicos: termodinâmica, mecânica dos fluidos e transferência de calor.** Tradução de Carlos Alberto Biolchini da Silva – Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MUGONI, C.; MONTORSI, M.; SILIGARDI, C.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; BERNARDO, E.; BARBIERI, L. Design of glass foams with low environmental impact. **Ceramics International**, v. 41, p. 3400–3408, 2015.

NAG, A; VIZAYAKUMAR, K. **Environmental education and solid waste management.** New Delhi, India: New Age International Publishers, 2005.

NANDI, V.S.; FELTRIN, J.; CATANEO, M.V.; SCREMIN, K.A.; MONTEDO, O.R.K., OLIVEIRA, A.P.N. Caracterização de resíduo sólido de ETE da indústria cerâmica de revestimento. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 2, p. 32-35, 2012.

NAVARRO, J.M.F. **El vidrio.** 3. ed. Madrid, España: CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), 2003.

NOGUEIRA, G. **Combustão e gasificação de biomassa sólida.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, p. 115-131, 2012.

ORTEGA, F.S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Monomer systems for the gelcasting of foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1395–1401, 2002.

PANDOLFO, C.; BRAGA, H.J.; SILVA Jr, V.P. da; MASSIGNAM, A. M., PEREIRA, E.S.; THOMÉ, V.M.R.; VALCI, F.V. Atlas climatológico do Estado de Santa Catarina. Florianópolis: Epagri, 2002. CD-ROM.

PETRIELLI, F.A.S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina.** 2008. 128 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2008.

PFAENDER, H.G. **Schott guide to glass**. London: Chapman & Hall, p. 186-187, 1992.

PINO, J.A. Characterization of volatile compounds in a smoke flavoring from rice husk. **Food Chemistry**, v. 153, p. 81-86, 2014.

PMF – Prefeitura de Florianópolis. **MPA avalia coleta seletiva de casca de ostra e marisco**. Disponível em: <<http://www.pmf.sc.gov.br/entidades/pesca/index.php?pagina=notpagina¬i=13492>>. Acesso em: abril, 2016.

POZZOBOM, I. **Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas (LZSA) como suportes catalíticos na produção de hidrogênio a partir do etanol**. 2015. 140 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2015.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. 2006. 256 p. Tese (Doutorado) – Ciência em Engenharia de Materiais. Universidade de Aveiro, Portugal, 2006.

RICE, R.W. Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 102-118, 1996.

RING, T.A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. California, USA: Academic Press, 1996.

ROGOFF, M.J.; WILLIAMS, J.F. **Approaches to implementing solid waste recycling facilities**. New Jersey, USA: Noyes Publications, 1994.

ROMANO, R.C.O.; PANDOLFELLI, V.C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.W.; EVERETT, D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K. Recommendation for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1997.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

SEPULVEDA, P.; BINNER, J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2059-2066, 1999.

SILVA, D.; DEBACHER, N.A.; CASTILHOS Jr, A.B.; ROTHES, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1053 – 1058, 2010.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M.I.; GONZÁLES, L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899-935, 2015.

SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. **Exacta**, v. 4, n.2, p. 289-296, 2006.

STUDART, A.R.; GONZENBACH U.T.; TERVOORT E.; GAUCKLER L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

TAURINO, R.; LANCELLOTTI, I.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C. Glass-ceramic foams from borosilicate glass waste. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 2, p. 136-145, 2014

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994.

VÁSQUEZ, T.G.P. **Biossíntese de nanopartículas de sílica partir de cinza de casca de arroz usando fungo**. 2013. 132 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2013.

WATARI, T.; NAKATA, A.; KIBA, Y.; TORIKAI, T.; YADA, M. Fabrication of porous SiO₂/C composite from rice husks. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 797–801, 2006.

WORRELL, W.A.; VESILIND, P.A. **Solid Waste Engineering**. 2nd ed. Cengage Learning, 2010.

YANG, E.I.; YI, S.T.; LEEM, Y.M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 2175–2182, 2005.

YOON, G.L.; KIM, B.T.; KIM, B.O.; HAN, S.H. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, n. 23, p. 825-834, 2003.

ZILLI, M.; ARCARO, S.; CESCONE, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Production and characterization of ceramic foams from industrial solid waste. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1783-1788, 2015.

ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. A323, p. 232-238, 2002.

ANEXOS

Trabalhos publicados em anais de congressos:

1 – TEIXEIRA, L.B.; FERNANDES, V.K.; MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção e caracterização de espumas de vidro de garrafas e casca de arroz. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Aracajú (SE). CD – Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, p. 2914-2925.

2 – FERNANDES, V.K.; TEIXEIRA, L.B.; MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção e caracterização de espumas vítreas a partir de vidros de garrafas e conchas de ostras. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Aracajú (SE). CD – Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, p. 1555-1566.

Trabalhos submetidos à publicação em periódicos:

1 – TEIXEIRA, L.B.; MAIA, B.G.O.; OLIVEIRA, A.P.N. Production and characterization of glass foams from solid wastes. Materials Research.

2 – SOUZA, M.T.; Maia, B.G.O.; TEIXEIRA, L.B.; OLIVEIRA, K.G.; TEIXEIRA, A.B.; OLIVEIRA, A.P.N. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. Journal of American Ceramic Society.